

PRÄPARATIVE UND
SPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN MÜNZMETALLSULFITEN UND
-SULFIDEN

von
Ulrich Kristen
aus Nürnberg

1976 № 227

PRÄPARATIVE UND SPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MÜNZMETALLSULFITEN UND -SULFIDEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ulrich Kristen
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 27.2.76

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Professor Dr. D. Breitingen

Zweitberichterstatter: Professor Dr. J. Heidberg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Januar 1973 bis Dezember 1975 am Institut für
Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Professor Dr. D. BREITINGER danke ich für die
Themenstellung und für seine wertvollen wissenschaftlichen
Anregungen und Ratschläge.

Herrn Professor Dr. K. BRODERSEN danke ich für das
mir entgegengebrachte Vertrauen.

MEINER FRAU EVA, UNSEREN TÖCHTERN ANDREA UND PETRA
UND MEINEN ELTERN GEWIDMET

DANK AN MEINEN FREUND

DIPL.- PHYS. HANSJÖRG ALBRECHT

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

1.1.	Problemstellung _____	5
1.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse _____	6
2.	Kupfer(I)-sulfito-Verbindungen _____	11
2.1.	NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 _____	11
2.1.1.	Reaktionsverlauf bei der Darstellung von NH_4CuSO_3 _____	11
2.1.2.	Thermisches Verhalten und Zersetzungsprodukte _____	14
2.1.3.	Struktur des NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 _____	17
2.1.4.	Wasserstoff-Brückenbindung _____	20
2.1.4.1.	Qualitative Potentialfunktionen von H-Brückensystemen _____	23
2.1.5.	Orientierung der Ammoniumionen _____	24
2.1.5.1.	Drehung der "zentralen" Ammoniumgruppe _____	26
2.1.5.2.	Ergebnisse der elektrostatischen Modellrechnung _____	26
2.1.6.	Winkelverzerrung des Ammoniumtetraeders _____	30
2.1.7.	Faktorgruppenanalyse _____	31
2.1.8.	Einkristalle des NH_4CuSO_3 _____	33
2.1.9.	Spektrendiskussion NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 _____	34
2.1.9.1.	Deformationsschwingungen des Ammoniumions _____	34
2.1.9.1.1.	NH_4^+ -Gruppe _____	34
2.1.9.1.2.	ND_4^+ -Gruppe _____	41
2.1.9.1.3.	Konsequenzen der Verzerrung der Ammoniumgruppe von T_d nach C_{3v} _____	47

2.1.9.2.	Valenzschwingungsbereich des	
	Ammoniumions	49
2.1.9.2.1.	Übersicht	49
2.1.9.2.2.	Valenzschwingung Y-H in	
	H-Brückensystemen	52
2.1.9.2.3.	Valenzschwingungen des Ammoniumions	
	im NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3	57
2.1.9.2.4.	Anwendung der Bellamy-Owen-Relation	66
2.1.9.3.	Schwingungen der Sulfitgruppe	68
2.1.9.4.	Gitterschwingungen	75
2.1.9.4.1.	Gitterschwingungen des NH_4CuSO_3	82
2.1.9.4.2.	Vergleich NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3	
	Gitterschwingungen im Raman-Effekt	88
2.1.9.5.	Kombinations- und Oberschwingungen	92
2.1.9.5.1.	Sulfitgruppe	92
2.1.9.5.2.	NH_4^+ -Gruppe	96
2.2.	KCuSO_3	100
2.2.1.	Struktur des KCuSO_3	100
2.2.2.	Spektrendiskussion KCuSO_3	104
3.	Na_2SO_3	109
3.1.	Struktur des Na_2SO_3	109
3.2.	Faktorgruppenanalyse	111
3.3.	Spektrendiskussion Na_2SO_3	113
3.3.1.	Gitterschwingungsbereich der Raman-Spektren	114

4.	Raman-spektrometrische Ermittlung der Temperatur von Festkörpern (Vorschlag) _____	119
5.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ _____	123
6.	UVIS-NIR-Spektren von Sulfitverbindungen _____	128
7.	Goldthioverbindungen _____	133
7.1.	Vorbemerkung _____	133
7.2.	Au_2S _____	133
7.3.	Dithioaurat(I)-Komplex in Lösung _____	138
8.	Experimenteller Teil _____	141
8.1.1.1.	NH_4CuSO_3 (Pulver) _____	141
8.1.1.2.	NH_4CuSO_3 (Einkristalle) _____	141
8.1.1.2.1.	Züchtung aus wässriger Lösung _____	141
8.1.1.2.2.	Gelkristallisation _____	142
8.1.2.	ND_4CuSO_3 (Pulver) _____	143
8.1.3.	KCuSO_3 (Pulver) _____	143
8.1.4.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ _____	143
8.1.5.	Au_2S _____	144
8.1.6.	AuS_2^{3-} in wässriger Lösung _____	144
8.2.1.	Analysenmethoden _____	145
8.2.2.	Analysenergebnisse _____	146

9.	ANHANG	147
9.1.	Ansatz zur Normalkoordinatenanalyse (FG-Matrix Methode)	147
9.1.1.	Vorbemerkung	147
9.1.2.	Symmetriekoordinaten	148
9.1.3.	Redundanz	153
9.1.4.	Programm VARG	156
9.2.	Kurvenanalyse (Programm SIR RAMAN)	157
9.3.	Programm TOTROT	159
9.4.	Röntgenographische Untersuchungen (Pulveraufnahmen von NH_4CuSO_3 , ND_4CuSO_3 und KCuSO_3)	160
9.5.	Justieren von optisch einachsigen Einkristallen	163
10.	Meßmethoden	164
10.1.	Aufnahme der Spektren	164
10.2.	Thermoanalytische Messungen	166
10.3.	Röntgenographische Pulveraufnahmen	166
10.4.	Elektronenrastermikroskopaufnahmen	167
10.5.	Brechungsindizes	167
10.6.	Digitalisierung der Raman-Spektren	168
11.	LITERATURVERZEICHNIS	170

1.1. Problemstellung

Ternäre Metallo-Komplexe^{122,165)} $[K_m A(1)_p] A(2)_q^{*)}$ enthalten ein anionisches Zentralatom A(1) und kationische Liganden K, während bei ternären Acido-Komplexen $K(1)_m [K(2)_n A_p]^{**)}$ Kationen als Zentralatom und Anionen als Liganden fungieren.

Niedrig geladene Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen der Konfiguration $(n-1)d^{10}$ und $(n-1)d^{10} ns^2$ eignen sich am besten als Liganden in Metallo-Komplexen.

Beim spektrometrischen Studium von Metallo-Komplexen ergab sich, daß Literaturangaben über Schwingungsspektren von Metall-Chalkogen-Verbindungen nur sehr spärlich vorliegen. Es wurde daher ein Programm zur systematischen schwingungsspektrometrischen Untersuchung von Metall-Chalkogen-Verbindungen konzipiert. In diesem Rahmen sollten Chalkogen-Verbindungen von Münzmetallen (Konfiguration d^{10}) überwiegend als Festkörper schwingungsspektrometrisch studiert werden. Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen¹⁰⁶⁾ wurden für die Untersuchungen einige Verbindungen im System Cu^+/SO_3^{2-} ausgewählt. Von den Thiokomplexen in wässriger Lösung schien nur das $[AuS_2]^{3-}$ (Analogie zu $[HgS_2]^{2-}$ 145,146)) erfolgversprechend¹⁶⁶⁾.

Die für NH_4CuSO_3 bei Raumtemperatur vorliegenden Pulverspektren ließen nur wenige Aussagen zu (große Halbwertsbreiten der Banden und "verwaschene" Struktur durch H-Brückenbindungen). Zur Erweiterung der Diskussionsgrundlagen, vorzugsweise für den im Hinblick auf die Metallo-Komplexe interessanten Bereich niederfrequenter Schwingungen, sollten Tieftemperatur- und Einkristallspektren gemessen werden.

*) $m \geq p$

**) $p > n$

Da im NH_4CuSO_3 röntgenographisch die Orientierung der Ammoniumionen nicht festgelegt werden konnte¹¹⁾, sollte erstmals durch Kombination von elektrostatischer Modellrechnung, Frequenzrechnungen und Einkristallmessungen die Ausrichtung und Verzerrung der Ammoniumionen im Gitter aufgeklärt werden. Messungen unterhalb von 300 K sollten erste Erfahrungen über die Temperaturabhängigkeit von Frequenzen, Halbwertsbreiten und Intensitäten von Gitter- und inneren Schwingungen liefern. Zum Vergleich mit NH_4CuSO_3 sollten ND_4CuSO_3 , KCuSO_3 und Na_2SO_3 in die Untersuchungen einbezogen werden.

1.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

(1) Es wurden zwei Synthesewege für Einkristalle des NH_4CuSO_3 - im wässrigen System bei Raumtemperatur und im Gel bei 330 K - entwickelt. Bei der Darstellung des Ammoniumkupfer(I)-sulfits (Pulver) in Lösung durch Reduktion einer Cu^{2+} -Lösung mit SO_2 wurde als Oxydationsprodukt $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ durch Raman-Spektrometrie nachgewiesen (vergl. auch ¹⁶⁷⁾).

Die thermische Zersetzung des NH_4CuSO_3 (Pulver) im Vakuum ließ sich durch Kombination von Differentialthermo- und thermogravimetrische Analyse, sowie Pulverdiffraktometeraufnahmen des festen Rückstands und der Raman-spektrometrischen Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte analysieren. Bei dem komplexen Reaktionsablauf entstehen N_2 , H_2O , Cu_2S und SO_2 neben elementarem Schwefel und O_2 .

(2) Mit Hilfe eines elektrostatischen Ansatzes (Punkladungsmodell, eigenes Rechenprogramm TOTROT) wurde erstmals in einem C_{3v} -Potential die wahrscheinlichste Orientierung der Ammoniumgruppe berechnet, wobei der Erhalt der Gesamtsymmetrie der Elementarzelle zugrunde gelegt wurde. Mit ca. -19 kJ/mol konnte dabei der elektrostatische Anteil der Energie einer H-Brückenbindung zu einem Sulfit-Sauerstoffatom abgeschätzt werden. Die energetisch günstigste Orientierung der Ammoniumgruppe sollte bei einer für die H-Brückenbindung zu den Sauerstoffatomen der Sulfitgruppe optimalen Ausrichtung zu einer Streckung des Ammoniumtetraeders führen, so daß sich der Winkel β um maximal 7° vergrößert (vergl. Abb. 18 und 19).

(3) Aufspaltung und Gang aller Schwingungsfrequenzen der Ammoniumgruppe wurden als Funktion der Symmetrierniedrigung von T_d nach C_{3v} (Lagesymmetrie) berechnet, wobei der Einfluß der Winkeländerungen auf die kinetische Energie (G-Matrix) berücksichtigt wurde (eigenes Rechenprogramm VARG). Damit ließen sich aus der Aufspaltung der Deformationsschwingung ν_4 die Richtung und Größe der Verzerrung der Ammoniumgruppe im NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 mit Hilfe der Einkristall-Raman- und IR-Spektren erhalten: bei Raumtemperatur läßt sich eine Winkelverzerrung von ca. 2° , bei Temperaturen um 100 K von mehr als 3° ermitteln.

Die Korrelationsaufspaltungen verdeutlichen den Einfluß der benachbarten Ammoniumgruppen, der bei einer exakteren Bestimmung der Verzerrung aus Schwingungsspektren mit berücksichtigt werden müßte.

- (4) Im durch Fermi-Resonanz, Ober- und Kombinationsschwingungen, sowie großen Halbwertsbreiten beherrschten Valenzschwingungsbereich des Ammoniumions konnten die A-Rassenkomponenten der Schwingung ν_3 als höchstfrequente Grundschwingungen durch Einkristall-Raman-Spektren bestimmt werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der Modellrechnung zur Orientierung und die Bestimmung der Verzerrungsrichtung der Ammoniumionen. Durch Tieftemperatur-Raman- und IR-Spektren konnten die verbleibenden Valenzschwingungen plausibel zugeordnet werden.
- (5) Der komplexe Valenzschwingungsbereich der Sulfitgruppe konnte durch Einkristall-Raman- und Tieftemperaturspektren sowie durch Kurvenanalyse des Pulverspektrums ($T=300$ K, eigenes Programm SIR RAMAN) aufgelöst werden.
- (6) Die Gitterschwingungen wurden mit Hilfe von Einkristall- und Tieftemperatur-Raman-Spektren zugeordnet. Die genaue Analyse läßt den Einfluß der statistischen Verteilung der Kupferisotope ^{63}Cu und ^{65}Cu und damit die Störung der kristallographischen Symmetrie der Elementarzelle erkennen.
- (7) ND_4CuSO_3 und NH_4CuSO_3 unterscheiden sich nicht nur geringfügig in den Abmessungen der Elementarzelle. Aus dem Vergleich der entsprechenden Ammonium-, sowie Sulfit- und der Gitterschwingungen ist zu entnehmen, daß in der deuterierten Verbindung die Wasserstoffbindungen stärker als in der protonierten Verbindung sind.

- (8) Ein Vergleich der Auswertung aller Tieftemperatur-spektren von NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 legt die Vermutung nahe, daß bei etwa 150 K ein Phasenübergang ähnlich den Ordnungs- Unordnungsübergängen bei den Ammoniumhalogeniden abläuft.
- (9) Analog den Ammoniumkupfer(I)-sulfiten wurde das KCuSO_3 untersucht. Das aus einer röntgenographischen Pulveraufnahme ermittelte Kristallsystem und die Gitterkonstanten, eine Abschätzung der Position der Kaliumatome aufgrund elektrostatischer Argumente und die erhaltenen IR- und Raman-Spektren lassen den Schluß zu, daß KCuSO_3 und NH_4CuSO_3 isotyp sind.
- (10) Als Vergleichssubstanz zu den Ammonium- bzw. Kaliumkupfer(I)-sulfiten wurde das Na_2SO_3 untersucht.
- (11) Die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Stokes- und der Anti-Stokes-Linie der Sulfit-Libration im Na_2SO_3 wurde mit der entsprechenden Bande des KCuSO_3 verglichen. Es zeigten sich deutliche Unterschiede. Beim weitgehend ionogen aufgebauten Na_2SO_3 folgt das Intensitätsverhältnis noch gut der von PLACZEK entwickelten Beziehung, während insbesondere bei tiefen Temperaturen die Sulfit-Libration in KCuSO_3 (mit Kovalenzbindungen zwischen den Kupferatomen und den Sulfitgruppen) davon erheblich abweicht.
- Dieser Verlauf beim KCuSO_3 läßt auch bei Temperaturen unter

150 K, nach entsprechender Eichung, die Raman-spektrometrische Ermittlung von Temperaturprofilen von Flächen in kurzen Zeitintervallen zu. Eine mögliche Realisierung wird kurz andiskutiert.

Aus dem temperaturabhängigen Intensitätsverhältnis niederenergetischer Schwingungen im Raman-Effekt sollten sich substanzcharakteristische Informationen (z.B. die Kopplung der Gitterbausteine mit nächsten Nachbarn) gewinnen lassen.

(12) Neben Einkristallen des NH_4CuSO_3 konnten noch Einkristalle der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Aus Einkristall-Raman-Spektren wurde tetragonale Symmetrie abgeleitet, die röntgenographisch bestätigt wurde¹¹³⁾. Die Instabilität der Verbindung und die große Zahl von Atomen (368!) der Elementarzelle verhinderte eine aussagekräftige Diskussion der Schwingungsspektren.

(13) Im wässrigen System konnte der Komplex $[\text{AuS}_2]^{3-}$ in Lösung Raman-spektrometrisch bestätigt werden. Es zeigte sich jedoch, daß der Komplex instabil ist und nach kurzer Zeit wieder zu Au_2S und HS^- zerfällt.

FIR- und Raman-Spektren stehen nicht im Widerspruch mit dem Strukturvorschlag für Au_2S (Cuprittyp¹⁴⁷⁾), wie beim isotypen Cu_2O treten jedoch Komplikationen durch Gitterfehlstellen auf.

2. Kupfer(I)-sulfito-Verbindungen

2.1. NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3

2.1.1. Reaktionsverlauf bei der Darstellung von NH_4CuSO_3

Das NH_4CuSO_3 , von ROGOJSKI 1851 erstmals hergestellt¹⁾, tritt als Zwischenprodukt bei hydrometallurgischen Verfahren zur Gewinnung von Kupfer auf^{2,3,4)}.

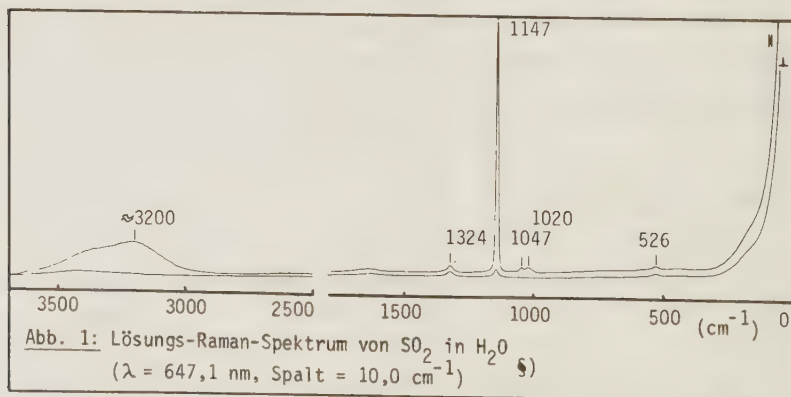
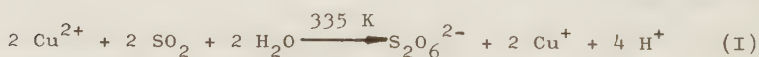
Um NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 zu erhalten, reduziert man bei 355 K eine ammoniakalische Kupfer(II)-sulfatlösung mit SO_2 (s. Experimentellen Teil S. 141 - 143).

Tabelle 1:

Raman-Spektrum $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(vergl. Abb. 1 und 2),
Wellenzahlen für freies
 SO_2 in Klammern.

$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\frac{I}{II}$	Herkunft	Rasse
3200	0,05	$(\nu_1) \text{H}_2\text{O}$	A_1
1629	0,53	$(\nu_2) \text{H}_2\text{O}$	A_1
1324(1362)	0,73	$(\nu_3) \text{SO}_2$	B_1
1147(1151)	0,03	$(\nu_1) \text{SO}_2$	A_1
1047	0,01	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	A?
1020	0,04	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	A?
720	0,44	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—
574 (518)	0,15	$(\nu_2) \text{SO}_2?$	A_1
526	0,65	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—
436	0,75	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—

Im Raman-Spektrum einer mit SO_2 gesättigten wäßrigen Lösung (Abb. 1 und 2) sind die Schwingungen eines freien SO_2 -Moleküls⁵⁾ fast unverändert wiederzufinden. Die symmetrische Valenzschwingung ist um 4 cm^{-1} , die asymmetrische um 38 cm^{-1} erniedrigt, während die Deformationsschwingung um 8 cm^{-1} ansteigt (vergl. Tab. 1). Daneben finden sich noch bei 1047 cm^{-1} und 1020 cm^{-1} polarisierte Banden, die von Valenzschwingungen der Aquo-Komplexe des Schwefeldioxids $[\text{SO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ herrühren könnten. Die Linien bei 720 cm^{-1} , 574 cm^{-1} und 436 cm^{-1} würden den Deformationsschwingungen dieser Komplexe entsprechen. Untersucht man die bei der Darstellung des NH_4CuSO_3 entstehende hellgelbe Lösung, so findet man, daß neben SO_2 , $[\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ und SO_4^{2-} noch $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ vorliegt (vergl. Abb. 3.1, 3.2 und Tab. 2). Als Oxidationsprodukt bei Reduktion des Kupfer(II)-sulfats mit SO_2 entsteht Dithionat:



§)

Bei den Raman-Spektren nimmt nach oben die Intensität, bei den IR-, FIR- und UVIS-, NIR-Spektren die Durchlässigkeit zu. Bei den UVIS-, NIR-Reflexionsspektren nimmt nach unten das Reflexionsvermögen zu.

Abb. 2:

Lösungs-Raman-Spektrum
von SO_2 in H_2O
(Detail)

($\lambda = 647,1 \text{ nm}$,
Spalt = $15,0 \text{ cm}^{-1}$)

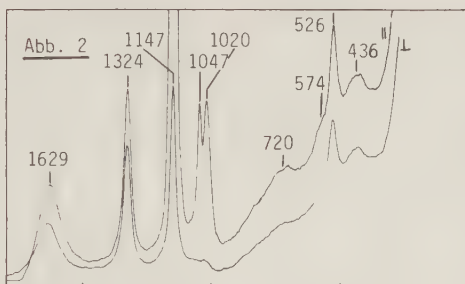
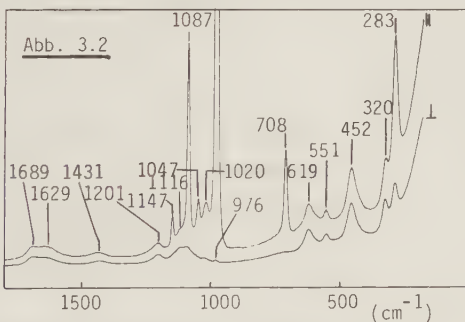
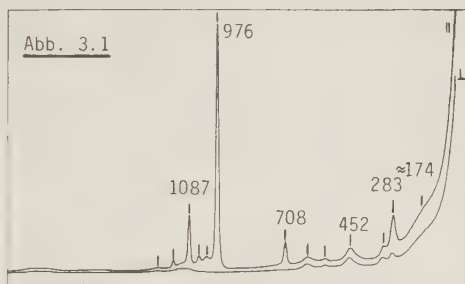


Abb. 3.1 und 3.2:

Raman-Spektrum der Lösung
bei der Darstellung von
 NH_4CuSO_3

($\lambda = 647,1 \text{ nm}$,
Spalt = $15,0 \text{ cm}^{-1}$,
bei Abb. 3.2: Empfind-
lichkeit $\times 4$)



Durch die im Vergleich zu einer mit SO_2 gesättigten wäßrigen Lösung hohe Ionenstärke der Lösung nach Reaktion (I) nimmt die Intensität der Schwingung ν_1 des physikalisch gelösten Schwefeldioxids (1147 cm^{-1}) gegenüber den entsprechenden Schwingungen der $[\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ -Spezies (1047 cm^{-1} und 1020 cm^{-1}) ab.

Tabelle 2:

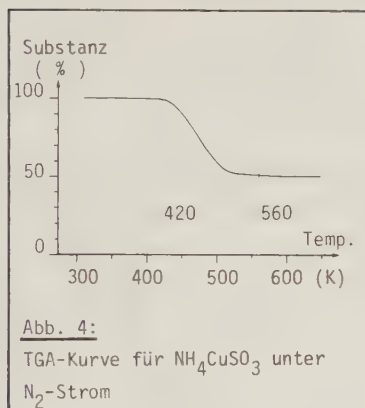
Raman-Spektrum der Lösung nach Reaktion (I) (vergl. Abb. 3.1 und 3.2)

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$	Herkunft	Rasse
1689	0,80	$(\nu_2) \text{NH}_4^+$	E_g
1629	0,80	$(\nu_2) \text{H}_2\text{O}$	A_1
1431	0,88	$(\nu_4) \text{NH}_4^+$	T_2
1201	0,74	$(\nu_{10}) \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	E_g
1116	0,90	$(\nu_3) \text{SO}_4^{2-}$	T_2
1147	0,05	$(\nu_1) \text{SO}_2$	A_1
1087	0,06	$(\nu_1) \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	A_{1g}
1047	0,01	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	A?
1020	0,10	$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	A?
976	0,00	$(\nu_1) \text{SO}_4^{2-}$	A_1
708	0,00	$(\nu_2) \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	A_{1g}
619	0,83	$(\nu_4) \text{SO}_4^{2-}$	T_2
551	0,70	$(\nu_{11}) \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	E_g
452	0,75	$(\nu_2) \text{SO}_4^{2-}$	E
320	0,88	$(\nu_{12}) \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	E_g
283	0,20	$(\nu_3) \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	A_{1g}
174	—	H_2O Translation	—

2.1.2. Thermisches Verhalten und Zersetzungsprodukte

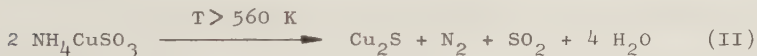
Im Temperaturbereich zwischen 120 K und 300 K ist im Diagramm der Differentialthermoanalyse (DTA) keine Abweichung von der Grundlinie zu erkennen, die auf eine Phasenumwandlung hindeutet. Aus der thermogravimetrischen Analyse (TGA)

läßt sich ersehen (Abb. 4), daß die Zersetzung bei 420 K



beginnt und bei etwa 560 K abgeschlossen ist. Der Gewichtsverlust beträgt 50,3 %. Durch Pulverdiffraktometeraufnahmen wurde der schwarze Rückstand als Cu_2S (mit elementarem Schwefel verunreinigt) identifiziert. Die Zersetzung zu reinem Cu_2S würde einem Gewichtsverlust von 51,0 % entsprechen.

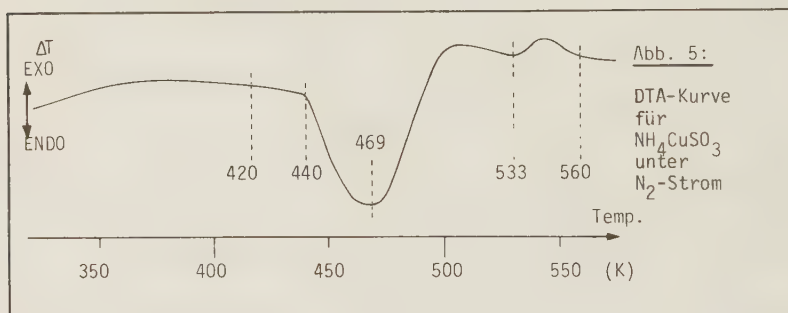
Als Bruttoreaktion könnte man formulieren:



Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde in einem evakuierten, geschlossenen System^{*)} NH_4CuSO_3 langsam erwärmt, bis der gesamte Rückstand eine einheitlich schwarze Farbe aufwies. Kurz hinter der erwärmten Zone schlug sich ein gelber Schwefelring nieder. Im entstandenen Gasgemisch ließen sich SO_2 , O_2 , N_2 und H_2O durch Raman-Spektrometrie nachweisen; selbst bei höchster Verstärkung war kein NH_3 zu finden. Da elementarer Schwefel neben SO_2 und O_2 entstand, scheint die Zersetzungsreaktion komplizierter als oben angegeben abzu-
laufen. Dies bestätigt auch die DTA-Kurve (Abb. 5), die von

^{*)} (in dem sich eine Quarzglasgasküvette als Raman-Meßzelle für Multipassanordnung befand)

420 K bis 440 K einen langsamen Abfall zeigt, der von einer starken "Bande" mit dem "Maximum" bei 469 K überlagert wird und bei 533 K noch ein flaches Minimum zeigt. Bei 560 K dürfte die endotherme Zersetzung des NH_4CuSO_3 beendet sein (s.a. Abb. 4).



Die quantitative Auswertung des Raman-Spektrums der Reaktionsgase lieferte wie erwartet einen zu niederen Wassergehalt, da ein Teil des gasförmigen H_2O an den Wänden des geschlossenen Systems kondensiert war. Auch der gefundene Wert für SO_2 lag zu niedrig, da

1. elementarer Schwefel und O_2 neben SO_2 entstanden und
2. ein Teil des SO_2 sich in dem kondensierten Wasser gelöst hatte.

Geringe Spuren von NH_3 könnten sich möglicherweise ebenfalls durch Lösen im Wasser dem spektrometrischen Nachweis entzogen haben (s. Tab. 3).

Tabelle 3: Quantitative Zusammensetzung des Zersetzungsgases
von NH_4CuSO_3 , bestimmt aus dem Raman-Spektrum.

Gas	ν_1 (cm^{-1})	Integrierte Intensität (willk. Einh.)	Korrektur- faktor [*]	Streuquer- schnitt ⁶⁻¹⁰⁾	Volumen- prozent	
					ge- fun- den	be- rech- net
SO_2	1151	1608	0,799	5,4	13	17 ^{**}
O_2	1555	278,4	0,795	1,2	10	— ^{**}
N_2	2331	1476	0,787	1,0	65	17
NH_3	3334	—	0,776	4,3	—	—
H_2O	3652	672	0,772	2,5	12	66

^{*}) Meßwerte bei $\lambda = 514,5$ nm wurden nach dem " ν^4 -Gesetz" auf $\lambda = 488,0$ nm (Streuquerschnitte wurden bei dieser Wellenlänge gemessen) mit dem Korrekturfaktor umgerechnet.

^{**}) Die Summe aus den Volumenprozenten des O_2 und SO_2 ergibt bei unvollständigem Zerfall des NH_4CuSO_3 zu SO_2 den entsprechenden Vergleichswert.

2.1.3. Struktur des NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3

Ammoniumkupfer(I)-sulfit kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R \bar{3}m = D_{3d}^5$, bei trigonaler Aufstellung enthält die Elementarzelle^{*)} 6 Formeleinheiten (s. Abb. 6),

^{*)} Um die Diskussion der Faktorgruppenanalyse zu erleichtern, wurde ein räumliches Modell ($1 \text{ cm} \hat{=} 50 \text{ pm}$) angefertigt.

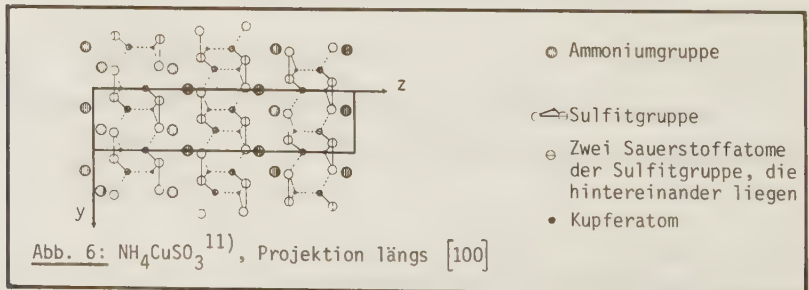
wobei folgende Gitterkonstanten ^{**)} gefunden werden:

	NH_4CuSO_3	ND_4CuSO_3	
a	$543,49 \pm 0,10$	$543,82 \pm 0,21$	(pm)
c	$2320,10 \pm 0,54$	$2317,14 \pm 0,81$	(pm)

Nach B. NYBERG und P. KIERKEGAARD ¹¹⁾ besetzen die Atome die Lagen:

Atome	Lage $(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$ $\frac{z}{3} \frac{z}{3} \frac{z}{3}$	Lagesymmetrie
6Cu, 6S, 6N	6(c) : $\frac{z}{3}(0,0,z)$	$3m - C_{3v}$
18 O	18(h) : $\frac{z}{3}(x, \bar{x}, z); \frac{z}{3}(x, 2x, z); \frac{z}{3}(2\bar{x}, \bar{x}, z)$	$m - C_s$

Die Position der Wasserstoffatome konnte durch die Röntgenstrukturanalyse nicht festgelegt werden.



^{**)} Aus Guinier-Aufnahmen bestimmt, s. Anhang.

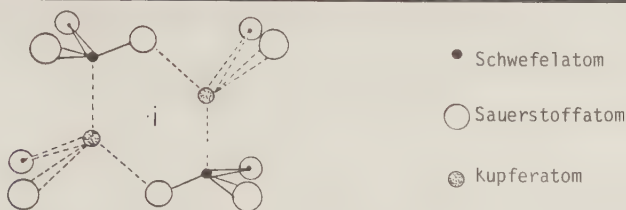


Abb. 7: NH_4CuSO_3 , Koordination der Kupferatome

Ähnlich wie im Chevreulschen Salz¹²⁾, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die $\text{Cu}(\text{I})$ -Ionen, umgibt sich das Kupferatom im NH_4CuSO_3 tetraedrisch mit 3 Sauerstoffatomen und einem Schwefelatom. Es baut jedoch im Ammoniumkupfer(I)-sulfid eine Doppelschicht auf, die aus miteinander über Ecken verknüpften CuO_3S -Tetraedern und trigonalen SO_3 Pyramiden besteht (s. Abb. 7).

Die benachbarten Koordinationpolyeder zweier Kupferatome bilden ein schiefes Sechseck, mit dem sich die negativen Doppelschichten aufbauen lassen. Die negativen Doppelschichten liegen parallel zur ab-Ebene und werden durch zwischen den Schichten liegende Ammoniumionen zusammengehalten (s. Abb. 6), die eine positive Doppelschicht bilden.

- Ammoniumgruppe
- Kupfer- bzw. Schwefelatom
- Sauerstoffatom ("oben")
- Sauerstoffatom ("unten")

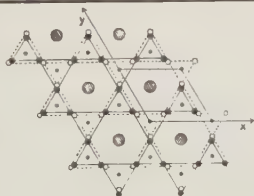


Abb. 8: NH_4CuSO_3 ¹¹⁾, Projektion einer negativen Doppelschicht ($\text{Cu}^+/\text{SO}_3^{2-}$) längs $[001]$

Die Sauerstoffatome sind jeweils paarweise ("unten" und "oben") aus den Eckpunkten des N-Netzes heraus zu den Mittelpunkten der Dreiecke

gewandert. Die Inversionszentren der Koordinationsexagone (vergl. Abb. 7), die als Bauelemente der Doppelschichten fungieren, bilden ein ideales N-Netz.

Die Sauerstoff-Atome jeweils beider Begrenzungsebenen einer negativen Doppelschicht bilden ein verzerrtes N-Netz¹³⁾ (s. Abb. 8).

Sechs aneinanderstoßende schiefe Koordinationshexagone erzeugen einen Hohlraum^{*)} in Form einer hexagonalen Säule, in deren Basisflächen sich jeweils ein Ammoniumion befindet. Die starke Fluoreszenz der Einkristalle, die mit Aceton, bzw. Toluol behandelt wurden, läßt vermuten, daß diese organischen Verbindungen sich in geringem Umfang in solche Hohlräume einlagerten.

2.1.4. Wasserstoff-Brückenbindung

Schon die Lage der Lewis-Säure NH_4^+ und der Lewis-Base SO_3^{2-} im Kristall läßt vermuten, daß die beiden Ionen über die elektrostatische Wechselwirkung hinaus Wasserstoff-Brückenbindungen eingehen.

Obwohl bereits 1920 von W. M. LATIMER und W. H. RODEBUSH¹⁴⁾ zum ersten Mal als eine Form der chemischen Bindung erkannt, wurde die H-Brückenbindung überwiegend in organischen Flüssigkeiten, bzw. Festkörpern (meist Amine oder Alkohole) untersucht.

Der Begriff H-Brückenbindung faßt Beiträge aus mindestens vier verschiedenen Wechselwirkungsarten zusammen; am Beispiel der gut untersuchten H-Brückenbindung des Eises lassen

*) Durchmesser etwa 350 pm.

sich die einzelnen Energiebeträge abschätzen¹⁵⁾:

(Energie-Typ)	(kJ/mol)
Elektrostatisch	- 25
Delokalisation	- 33
Abstoßung	+ 35
Dispersion	- 13
Summe	- 36
(Experiment)	- 26)

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß jeder einzelne Beitrag mit einem Fehler von bis zu 50 % behaftet sein kann. Von diesen vier unterschiedlichen Beiträgen ist nur der elektrostatische Anteil weitreichend. Während die elektrostatische Energie sich umgekehrt proportional zum Abstand verhält, gehen die anderen Anteile mit $\frac{1}{r^n}$ (r = Abstand, $2 \leq n \leq 9$) ein. Daher wird mit abnehmender Stärke und zunehmender Länge der H-Brücken der elektrostatische Beitrag (auch der benachbarten, aber nicht H-gebundenen Atome) relativ zu den anderen Energieanteilen sehr rasch größer.

Die Energien verschiedener H-Brückensysteme lassen sich ungefähr abschätzen¹⁵⁾:

N-H...O	C-H...O	O-H...N	N-H...F	N-H...N	O-H...O	F-H...F
-9,6	-11	-20	-21	-25	-26	-29

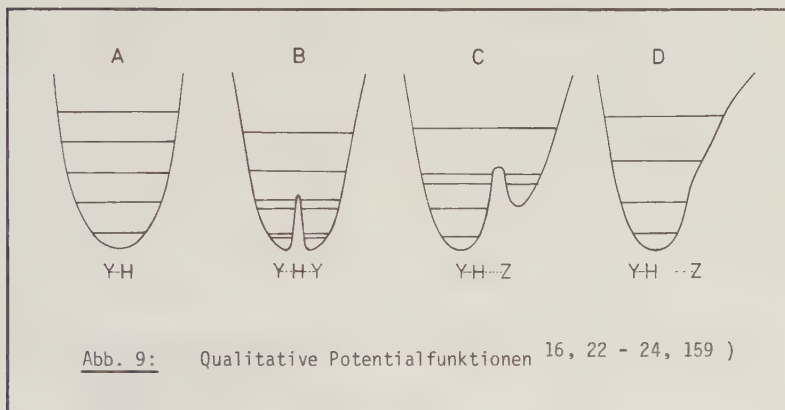
(Angaben in kJ/mol)

Die Annahme, daß H-Brückenbindungen im Festkörper denen in Flüssigkeiten ähnlich sind, wird durch thermodynamische Messungen unterstützt. So beträgt die Bildungsernergie der O-H...O -Bindung im kristallinen Phenol 17,6 kJ/mol, in CCl₄-Lösung 18,0 kJ/mol^{16,17)}.

Für die Lagen der H-Atome in Brückensystemen R-Y-H...Z-R' lassen sich einige Regeln ableiten^{18,19)}:

1. Die ganze Umgebung R-Y-H...Z-R' muß betrachtet werden.
2. Die H-Brückenbindung muß nicht linear sein.
3. Die Winkel R-Y-H sind größer 90° (meist größer als 100°).
4. Die Bindungslängen R-Y und Z-R' werden durch die H-Brückenbindung beeinflusst.
5. Der Abstand Y-H...Z wird von den elektrostatischen Bindungsstärken der Atome Y und Z bestimmt^{20,21)}.
6. Die Länge der H-Brückenbindung reagiert sehr empfindlich auf Änderungen der Elektronenverteilung in der Donorgruppe R-Y-H.
7. Die Wasserstoffatome verschiedener Donorgruppen sind weiter als 200 pm voneinander entfernt, da der van der Waals-Radius des Wasserstoffatoms bei 100 pm (statt bei 120 pm, wie früher angenommen) liegt.
8. Kein Brücken-H-Atom ist ein Teil des primären Koordinationspolyeders eines Kations.
9. Selbst wenn sich keine H-Brückenbindung ausbildet, wird sich das H-Atom so anordnen, daß es den potentiellen Akzeptoratomen möglichst nahe kommt.

2.1.4.1. Qualitative Potential-Funktionen von H-Brücken- systemen



Ausgehend vom harmonischen Oszillator (A), läßt sich das Potential einer symmetrischen H-Brücke (z.B. wie im $[F \cdots H \cdots F]^-$), durch eine Funktion mit Doppelminimum (B) darstellen. Bei unterschiedlichem Akzeptor- und Donoratom bildet sich eine asymmetrische H-Brücke aus. Bei mittleren bis schwachen H-Bindungen (wie sie im NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 vorliegen) wird daher die Potential-Funktion eher den Charakter der Kurve (D) als den der Kurve (C) besitzen.

Die meisten Beschreibungen des Potentials der H-Brückenbindung (auch der obige kurze qualitative Ansatz) gehen von einem eindimensionalen 3-Körper-Modell aus. Man muß sich jedoch über den sehr niederen Grad der Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse im klaren sein:

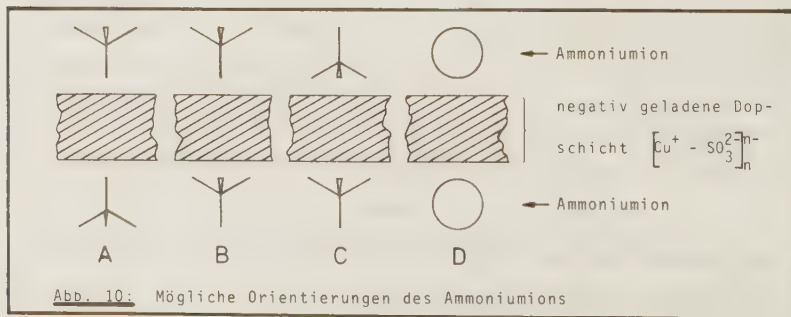
dreidimensionales n-Körper-Modell mit Schwingungs-^{*)} Librations- bzw. Translationswechselwirkung zwischen allen Atomen.

*) innere Schwingungen des komplexen Gitterbausteins Y-H

2.1.5. Orientierung der Ammoniumionen

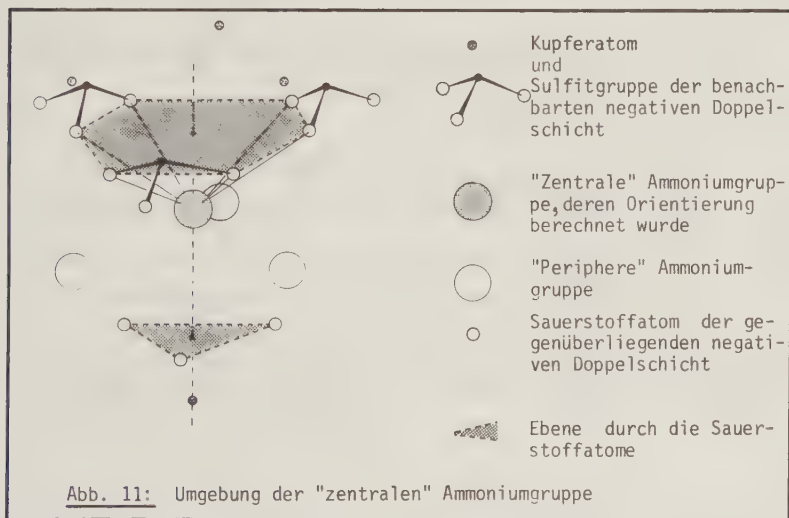
In der Strukturbestimmung von B. NYBERG und P. KIERKE-GAARD¹¹⁾ wurde nur die Lage der Stickstoff- ($3m-C_{3v}$), jedoch nicht die der Wasserstoffatome gefunden. Die Position der Ammoniumionen in der Elementarzelle läßt verschiedene Orientierungen zu (vergl. Abb. 10).

Bleibt die durch die Lagen der schweren Atome erzeugte Symmetrie in vollem Umfang erhalten, so sind die Anordnungen A), C) und D) möglich (s. Abb. 10). Die Orientierungen A) und C) unterscheiden sich dadurch, daß bei D) die "Spitze" des Tetraeders auf die negative Doppelschicht hinzeigt, während bei C) die drei Wasserstoffatome der "Basis" des Tetraeders auf die negative Doppelschicht ausgerichtet sind. Bei freier Rotation, D), würde die Ammoniumgruppe die volle Kugelsymmetrie besitzen. Würden sich die Ammoniumionen, so wie in Bild B) skizziert, zu der negativen Doppelschicht einstellen, bliebe zwar die 3zählige Achse erhalten, das Inversionszentrum und die 2zähligen Achsen würden dabei aber verloren gehen. Bei dieser Orientierung wäre eine Überstruktur ähnlich wie bei den Ammoniumhalogeniden möglich.



Da die Abstände $N \cdots O$ (297 pm und 311 pm) im mittleren Bereich der H-Brückensysteme $N-H \cdots O$ liegen, werden die elektrostatischen Kräfte für die Ausbildung der H-Brücken bestimmend.

Eine Rechnung, die von einem elektrostatischen Punktladungsmodell ausgeht, sollte über die wahrscheinlichste Orientierung entscheiden.



Den Ausschnitt aus der Struktur, der bei der elektrostatischen Modellrechnung berücksichtigt wurde, zeigt Abb. 11.

Bei den Kupferatomen wurde eine positive Ladungseinheit, bei jedem Wasserstoffatom einer Ammoniumgruppe 0,25 Einheiten der positiven Ladung berücksichtigt. Das Schwefelatom in der Sulfatgruppe trägt keine Ladung²⁵⁾, die 2 negativen Ladungseinheiten verteilen sich auf die drei Sauerstoffatome.

2.1.5.1. Drehung der "zentralen" Ammoniumgruppe

Bei der Modellrechnung wurden die benachbarten Ammoniumgruppen so bewegt, daß die Zentrosymmetrie der Elementarzelle erhalten blieb. Die Drehwinkel wurden in der Reihenfolge: Ω , ϕ und Σ verändert (vergl. Abb. 12.1 und 12.2). Während Ω und ϕ Drehungen um raumfeste Achsen darstellen (y- und z-Achse), beschreibt Σ Drehungen um die Bindung N-H₁.

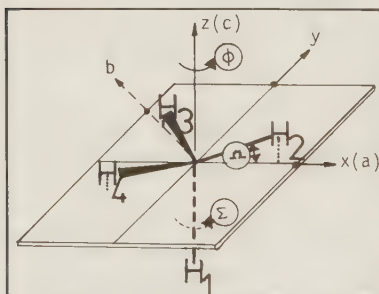


Abb. 12.1: Drehwinkel der "zentralen" Ammoniumgruppe, perspektivisch

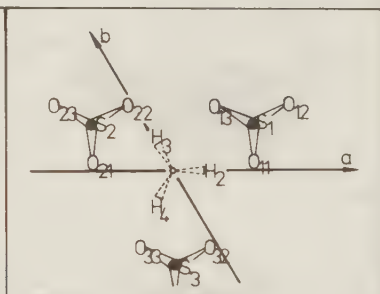


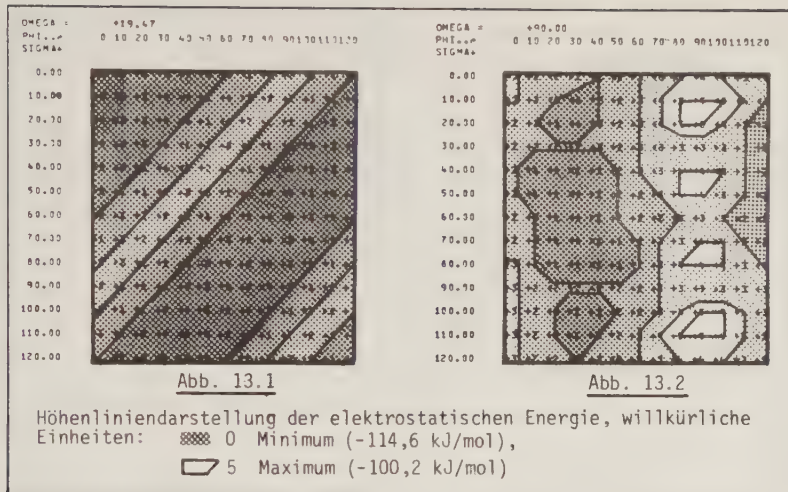
Abb. 12.2: Ausschnitt aus der Elementarzelle, nur Sulfidgruppen der benachbarten negativen Doppelschicht und "zentrale" Ammoniumgruppe gezeichnet

Für die Abb. 12.1 und die Abb. 12.2 gilt: $\Omega = 19,471^\circ$; $\phi = 0,0^\circ$; $\Sigma = 0,0^\circ$

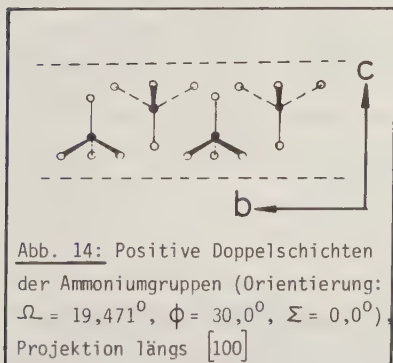
2.1.5.2. Ergebnisse der elektrostatischen Modellrechnung

Die elektrostatisch günstigste Anordnung (Abb. 13.1) ist mit $\Omega = 19,471^\circ$ und $\phi + \Sigma = 30^\circ \pm n \cdot 120^\circ$ (da hier Drehachsen für ϕ und Σ zusammenfallen) erreicht. Wasserstoffatom H₁ liegt auf der z-Achse und die Wasserstoffatome H₂, H₃ und H₄ sind gegenüber der Orientierung von Abb. 12.1 und

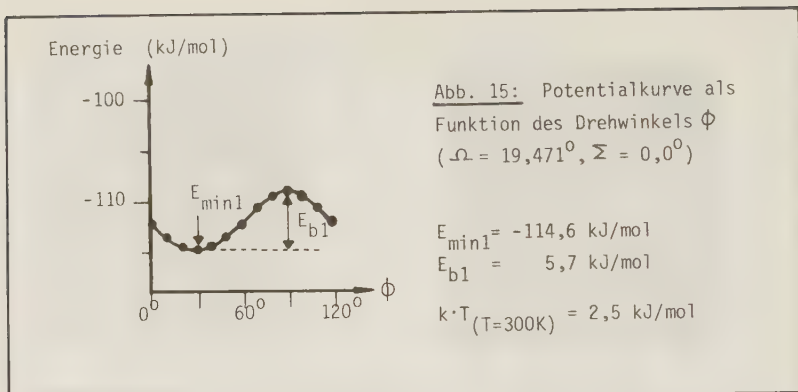
*) $n = 0, 1, 2, 3, \dots$



12.2 um 30° (um die z-Achse) gedreht, so daß die Bindung N-H₂ auf S₁, N-H₃ auf S₂ und N-H₄ auf S₃ (vergl. Abb. 12.2) zeigen. Die Wasserstoffatome H₂, H₃ und H₄ kommen jeweils zwei Sauerstoffatomen derselben Sulfitgruppe am nächsten. Betrachtet man bei dieser Orientierung die Projektion der Ammoniumgruppen in die (010)-Ebene (Abb. 14), so erkennt man, daß die positiven Ladungen an die "Oberfläche" der positiven Doppelschicht gewandert sind.



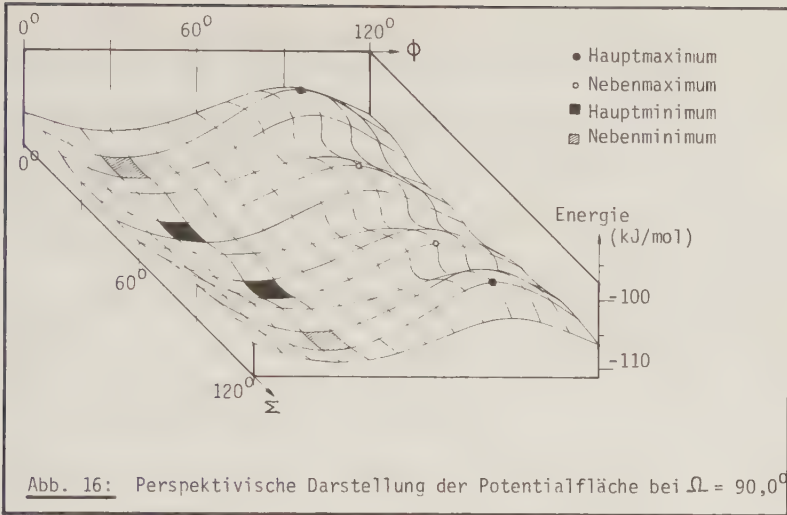
Den Schnitt durch die Potentialfläche (Abb. 13.1) bei dieser Ausrichtung zeigt Abb. 15.



Da jedes der drei Wasserstoffatome H_2 , H_3 und H_4 2 H-Brücken ausbildet, beträgt die elektrostatische Energie pro N-H...O-Einheit: $-19,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($= -4,56 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Dies ist gegenüber dem Wert von $-25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die H-Brücken im Eis (vergl. S. 21) ein Wert, der innerhalb des erwarteten Bereichs liegt. Geht man davon aus, daß in der Gesamtbilanz die elektrostatische Energie etwa der Summe aller Teilenergien entspricht, so ist der Wert allerdings gegenüber $-9,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (für N-H...O) relativ hoch (vergl. S. 21).

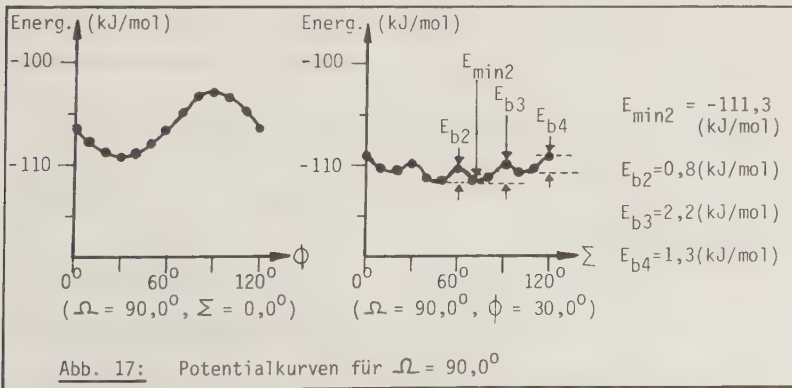
Da COULSON¹⁵⁾ nicht angibt, ob Akzeptor- und Donatoratom Ladungen tragen, ist zu vermuten, daß er sich auf aliphatische und aromatische Amine und Ketone bezieht. Der von ihm errechnete Wert ist daher nur beschränkt mit dem hier erhaltenen zu vergleichen und dürfte, bezogen auf Oxosalze des Ammoniums, zu klein sein.

Die beiden Minima der elektrostatisch nächst günstigen Anordnung (vergl. Abb. 13.2, 16 und 17) liegen um $3,3 \text{ kJ/mol}$



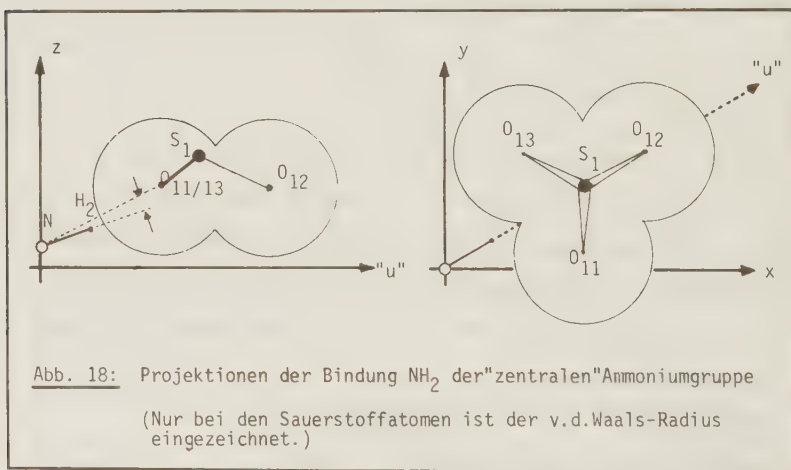
(0,8 kcal/mol) über dem absoluten Minimum. Die Rotationsbarrieren um die Bindung NH_1 bei $\phi = 30^\circ$ liegen alle unter dem Wert für $k \cdot T$ bei Raumtemperatur (s. Abb. 17).

Auf eine räumliche Darstellung der Orientierung in den beiden Potentialminima soll hier verzichtet werden, da die Darstellung sehr unanschaulich würde und diese Orientierungen, wie später gezeigt werden kann, eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzen.

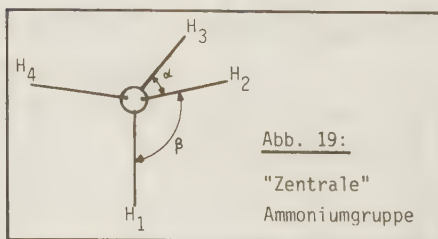


2.1.6. Winkelverzerrung des Ammoniumtetraeders

Aus den Ergebnissen der elektrostatischen Modellrechnung folgt, daß die Orientierung C) (vergl. Abb. 10) die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. In dieser Anordnung liegt das Wasserstoffatom H_2 nicht in der durch das Stickstoffatom und die Sauerstoffatome O_{11} und O_{13} festgelegten Ebene (vergl. Abb. 18). Die Bindung $N-H_2$ bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 7° , daraus folgt, daß (vergl. Abb. 19) $\beta > 109,471^\circ > \alpha$ sein sollte. Neben der Aufweitung des Winkels β , sollten sich die Bindungen $N-H_2$, $N-H_3$ und $N-H_4$ ver-

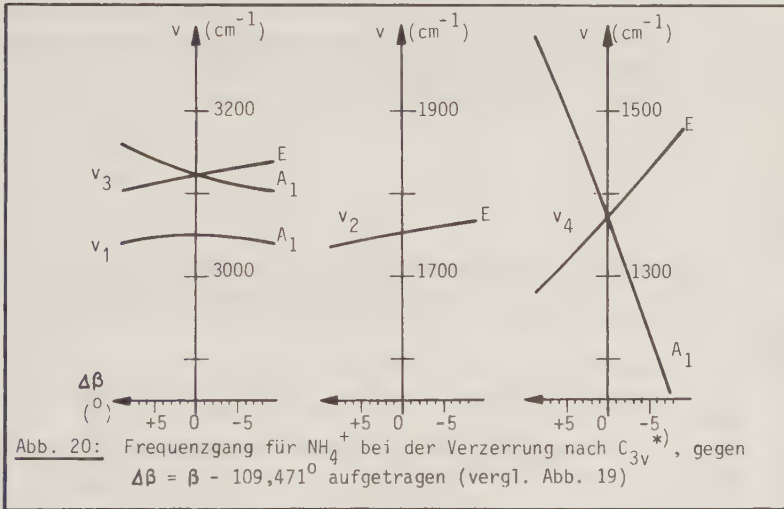


längern. Dominierend wird jedoch die Winkelvergrößerung



von β sein, da im Gegensatz zur Veränderung der Bindungslängen Winkeldeformationen nur vergleichsweise geringe Energien erfordern.

Betrachtet man nur diese Winkelverzerrung und läßt die Veränderung der Bindungsabstände außer acht, so kann man über einen einfachen Ansatz²⁶⁾ abschätzen, wie sich die Schwingungsfrequenzen der ungestörten Ammoniumgruppe verändern sollten (Rechnung s. Anhang, S. 147):



Bei den ursprünglich dreifach entarteten Schwingungen v_3 und v_4 (T_2) sollten jeweils die E-Rassen energetisch tiefer als die A_1 -Rassen liegen ($\Delta\beta > 0$).

2.1.7. Faktorgruppenanalyse

Bei der Winkelverzerrung der Ammoniumionen wurde nur die Lagesymmetrie (C_{3v}) berücksichtigt. Führt man die Symmetriekorrelation zur Faktorgruppe weiter (s. Abb. 21), so erhält

*) Der Kraftkonstantensatz wurde von HARVEY und McQUAKER übernommen (s.a. Anhang, S. 153).

man für die 20 Atome der Elementarzelle 40 Schwingungen,
entsprechend 60 Freiheitsgraden:

$$\Gamma^{\text{total}} = 8A_{1g} + 2A_{2g} + 10E_g + 8A_{2u} + 2A_{1u} + 10E_u$$

Abb. 21: Faktorgruppenanalyse für NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3
(Korrelationsmethode)

Freies Ion	Freie Symmetrie	Lage-symmetrie	Faktor-gruppe	Elementarzelle	Aktivität
2NH_4^+ $2v_1^N$ $2v_2^N$ $2L^N$ $2v_3^N, 2v_4^N, 2T^N$	(T_d) a_1 e t_1 t_2	(C_{3v}) a_1 a_2 e	(D_{3d}) A_{1g} E_g	$v_1^N, v_3^N, v_4^N, v_1^S, v_2^S$ $3T^{N+C+S}$ $v_2^N, v_3^N, v_4^N, v_3^S, v_4^S$ $L^N, L^S, 3T^{N+C+S}$	 Raman Raman
2Cu^+ $2T^C$ $2T^C$		(C_{3v}) a_1 e	A_{2u} E_u	$v_1^N, v_3^N, v_4^N, v_1^S, v_2^S$ $2T^{N+C+S}, T^a$	 IR
2SO_3^{2-} $2v_1^S, 2v_2^S, 2T^S$ $2L^S$ $2v_3^S, 2v_4^S, 2T^S, 2L^S$	(C_{3v}) a_1 a_2 e	(C_{3v}) a_1 a_2 e	A_{2g} A_{1u}	L^N, L^S L^N, L^S	 inaktiv inaktiv
SUPERSKRIPTE N, S, C, a sollen abkürzend stehen für NH_4^+ , SO_3^{2-} , Cu^+ und akustische Schwingungen, L soll für Libration, T für Translation stehen.					

Auf die starre Translation der Elementarzelle entfallen:

$\Gamma_{\text{ak.}} = A_{2u} + E_u$, für die Translationsgitterschwingungen verbleiben: $\Gamma_{\text{Transl.}} = 3A_{1g} + 3E_g + 2A_{2u} + 2E_u$, und für die Librationen: $\Gamma_{\text{Lib.}}^{\text{SO}_3^{2-}} = A_{2g} + E_g + A_{1u} + E_u$,

$\Gamma_{\text{Lib.}}^{\text{NH}_4^+} = A_{2g} + E_g + A_{1u} + E_u$. Die inneren Schwingungen der Sulfitgruppe gehören zu den Symmetrierassen:

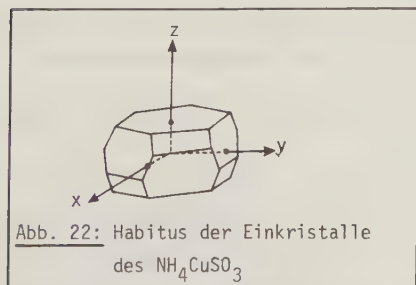
$\Gamma_{\text{Vib.}}^{\text{SO}_3^{2-}} = 2A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + 2E_u$, die der Ammoniumgruppe

zu: $\Gamma_{\text{Vib.}}^{\text{NH}_4^+} = 3A_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + 3E_u$ (vergl. Abb. 20).

2.1.8. Einkristalle des NH_4CuSO_3

Einkristalle des NH_4CuSO_3 wurden sowohl aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur als auch bei 335 K im Gel (vergl. Experimenteller Teil) erhalten.

In wässriger Lösung entstanden stets trigonale Blättchen (s. Abb. 22) mit einer maximalen Kantenlänge von etwa 3 mm. Auch im Gel war dieser Habitus zu beobachten (maximale Kantenlänge etwa 2 mm), jedoch entstanden hier auch trigonale Antiprismen. Die drei linear abhängigen Achsen in der isotropen Ebene (trigonale Aufstellung) gehen jeweils durch die Eckpunkte des Sechsecks, auf dem die ausgezeichnete Achse



der isotropen Ebene (trigonale Aufstellung) gehen jeweils durch die Eckpunkte des Sechsecks, auf dem die ausgezeichnete Achse

senkrecht steht. NH_4CuSO_3 ist optisch positiv mit den Brechungsindizes:

$$n_e (n_z) = 1,48$$

$$n_o (n_x) = 1,46$$

Da nur geringe Doppelbrechung vorliegt, sollten sich kleine Justierfehler kaum in den Raman-Einkristallspektren bemerkbar machen.

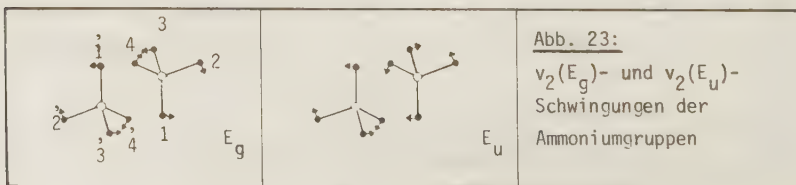
Parallel zu der (001)-Ebene zeigen die Einkristalle ausgeprägte Spaltbarkeit. Obwohl die Substanz sehr weich ist, entstanden an den Kanten der geschliffenen Fläche (parallel zur (110)-Ebene) stets kleine Spannungsrisse längs der Spaltebene.

2.1.9. Spektrendiskussion NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3

2.1.9.1. Deformationsschwingungen des Ammoniumions

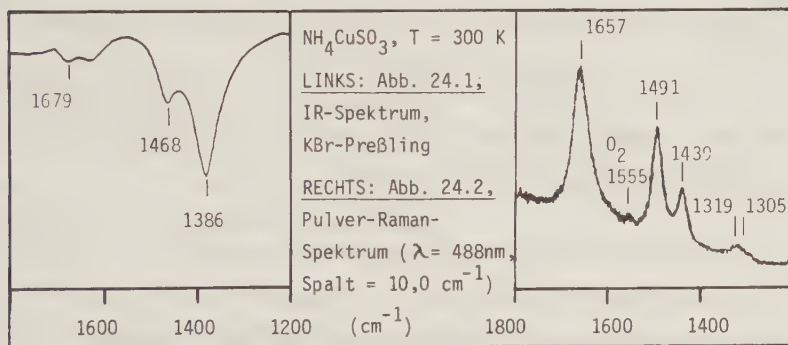
2.1.9.1.1. NH_4^+ -Gruppe

Der Unterschied zwischen entsprechenden Schwingungen im IR-Spektrum gegenüber den Frequenzen im Raman-Effekt beruht auf der unterschiedlichen Beanspruchung der intermolekularen Kraftkonstanten. Da keine verlässlichen Werte für solche Kraftkonstanten (die auf das Ammoniumkupfer(I)-sulfit



anwendbar wären) bekannt sind, muß man sich mit der qualitativen Diskussion begnügen.

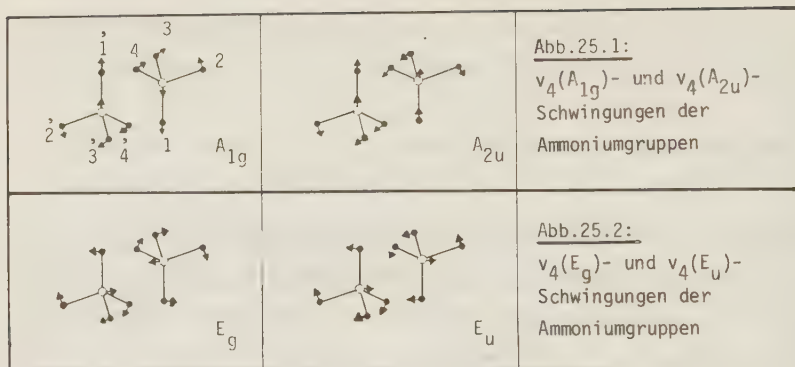
Bei der Deformationsschwingung ν_2 bleibt das Stickstoffatom in Ruhe, daher wird die Wechselwirkung benachbarter Wasserstoffatome verschiedener Ammoniumgruppen für die Frequenzlage bestimmend. In der Raman-aktiven Schwingung (E_g) ändert sich der Abstand zwischen H_3' , H_4' einerseits und H_1



andererseits (vergl. Abb. 23) kaum, dagegen zeigt die gegen-sinnige Bewegung bei der IR-aktiven Schwingung, daß hier die intermolekularen Kraftkonstanten beansprucht werden:

$\nu_2(E_g)$ sollte energieärmer als $\nu_2(E_u)$ sein. Dies bestätigt sich auch in den Spektren (s. Abb. 24.1 und 24.2), die eine Korrelationsaufspaltung von 22 cm^{-1} zeigen, wobei die unge-rade Schwingung energetisch höher liegt ($\nu_2(E_u) : 1679\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(E_g) : 1657\text{ cm}^{-1}$).

Bei den Deformationsschwingungen ν_4 ist aus den Bewegungs-bildern der Abb. 25.1 und 25.2 zu erkennen, daß hier sich die geraden Schwingungen der Ammoniumgruppen stärker als die ungeraden gegenseitig beeinflussen sollten. Diese Überlegun-



gen stimmen mit der Beobachtung überein, daß die Frequenzen im Raman-Effekt (1491 cm^{-1} , 1439 cm^{-1}) höher als im IR-Spektrum (1468 cm^{-1} , 1383 cm^{-1}) liegen.

Die relativ großen Korrelationsaufspaltungen bei den Deformationsschwingungen zeigen, daß die Beeinflussung der Ammoniumgruppen der gleichen positiven Doppelschicht nicht zu vernachlässigen ist.

Da bei den ungeraden Bewegungen der Deformation ν_4 die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ammoniumgruppen geringer sind als bei den geraden Schwingungen, liefert die Aufspaltung der IR-aktiven Schwingungen den besseren Wert für die Verzerrung des Ammoniumtetraeders. Sie sollte größer als 2° sein (vergl. Abb. 20).

Die Richtung der Verzerrung kann aus Raman-Einkristallspektren abgeleitet werden. Die Elemente des Polarisierbarkeitsensors sind in Tabelle 4 aufgeführt.

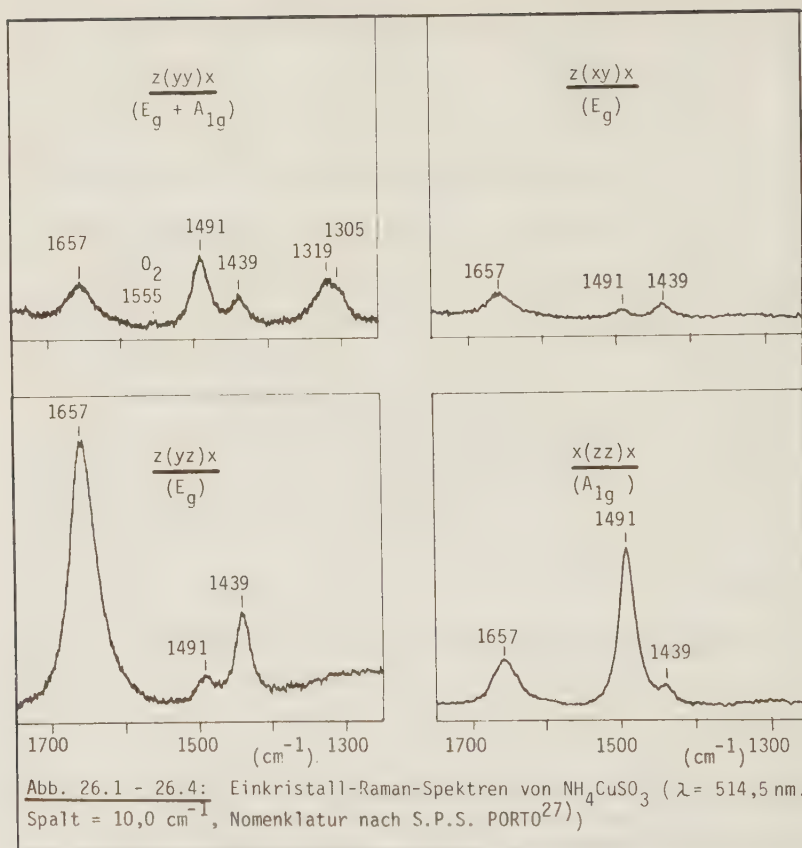
Tabelle 4: Polarisierbarkeitstensor für $D_{3d}^{101-103}$

$$A_1: \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} \quad E_g: \begin{pmatrix} c & -c & -d \\ -c & -c & d \\ -d & d & \end{pmatrix}$$

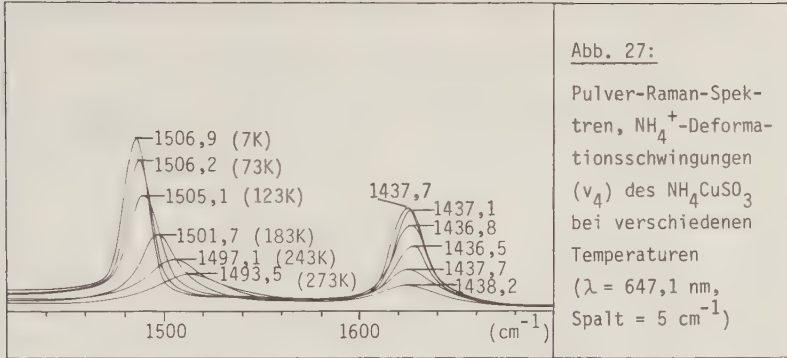
Wider Erwarten ließen sich in allen Orientierungen Banden der A_{1g} - und E_g -Rassen beobachten. Durch die unterschiedlichen Intensitäten der beiden Komponenten der Deformationsschwingung ν_4 verglichen mit der $\nu_2(E_g)$ -Linie, erkennt man, daß die Bande bei 1491 cm^{-1} der Rasse A_{1g} und die bei 1439 cm^{-1} der Rasse E_g angehören.

Daraus folgt, daß hier eine Streckung des Ammoniumtetraeders längs der $[001]$ -Richtung vorliegt.

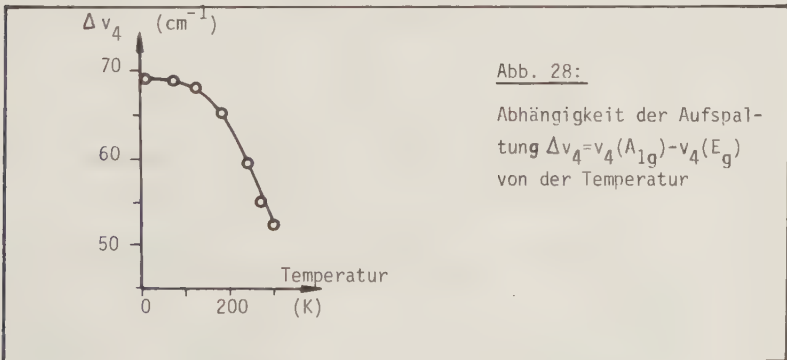
Der Grund für die gleichzeitige Beobachtung von E_g - und A_{1g} -Rassen in Abb. 26.2, 26.3 und 26.4 liegt in erster Linie an den internen Reflexionen des Laserstrahls an mikroskopischen Gaseinschlüssen²⁸⁾ sowie an anderen Fehlstellen im Kristall (z.B. auch Spannungsrisse, entstanden durch Schleifen des Kristalls) und an Reflexionen an der Kristalloberfläche. Eine weitere Störungsquelle liegt im endlichen Öffnungswinkel der Sammellinse in der Eingangsoptik des Raman-Spektrometers und der Divergenz des fokussierten Laserstrahls. Durch die merkliche Anharmonizität der Ammoniumdeformationsschwingungen bei Raumtemperatur, können sie an Bewegungen anderer Gitterbausteine (z.B. an benachbarte Sulfitgruppen) ankoppeln. Damit werden die Frequenzen der Deformationsschwingungen von der Wechselwirkung mit der Umgebung abhängig.



Der Einfluß der H-Brückenbindung im NH_4CuSO_3 auf die Winkeldeformation der Ammoniumgruppe nimmt bei Temperaturerniedrigung zu. Da mit einer Winkelverzerrung von $2^\circ - 3^\circ$ bei Raumtemperatur noch nicht die für die H-Brückenbindung günstigste Geometrie erreicht ist (vergl. Abb. 18), sollten die Raman-Spektren unterhalb der Raumtemperatur einen größeren Frequenzabstand zwischen dem A_{1g} - und E_g -Anteil der ν_4 -Komponente zeigen. Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen im IR (vergl. Abb. 47.1) und im Raman-Effekt (vergl. Abb. 27) bestätigen dies.



Trägt man die Aufspaltung gegen die Temperatur auf, so läßt sich von 300 K bis etwa 180 K eine lineare Zunahme feststellen (s. Abb. 28).



Bei der E_g -Komponente der Deformation ν_4 läßt sich an der Frequenz ablesen, daß die zunehmende Verzerrung als bestimmender Effekt für die Wellenzahlverschiebung von einem entgegengesetzten Trend überlagert wird: Mit abnehmender Temperatur (die sowohl eine stärkere Verzerrung der Ammoniumgruppe als auch eine Abnahme der Gitterkonstanten bewirkt) wird die H-Brückenbindung fester. Dadurch beginnt die Frequenz wieder zu steigen (vergl. Abb. 27 und Abb. 29).

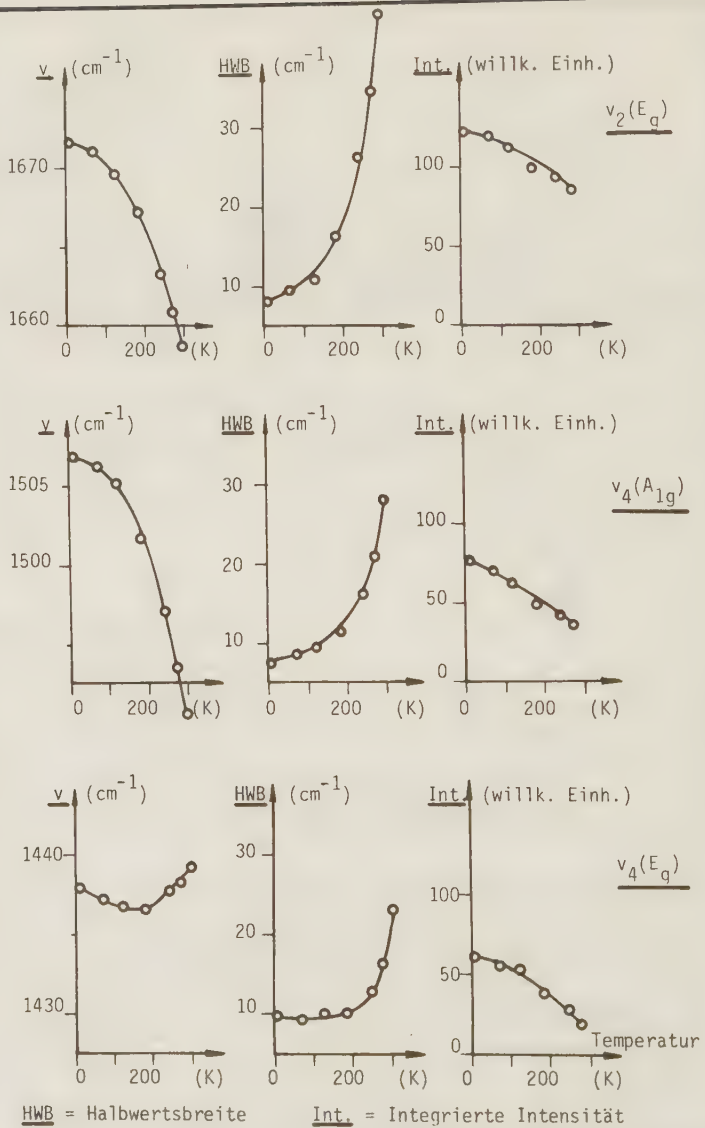
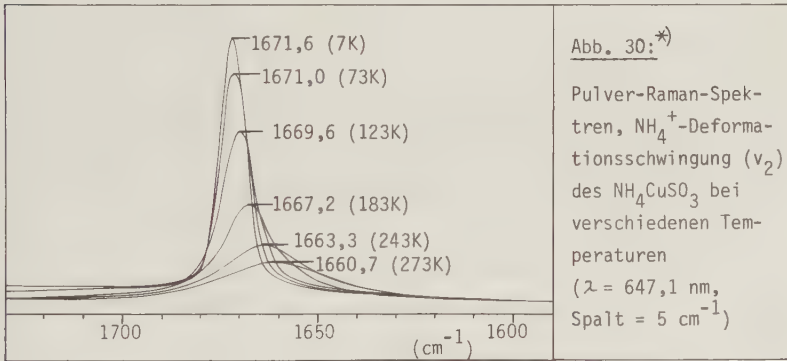


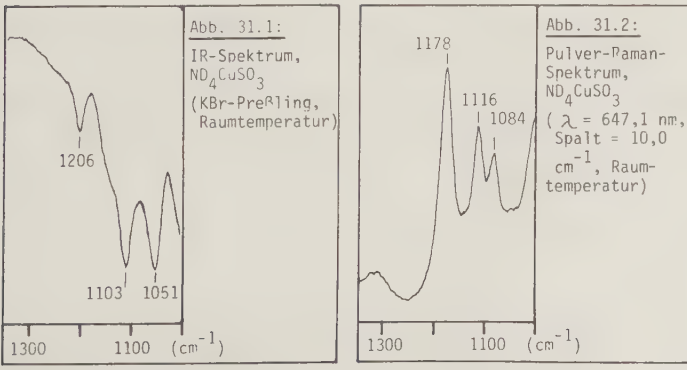
Abb. 29: Frequenzen, Halbwertsbreiten und integrierte Intensitäten der Schwingungen $v_2(E_g)$, $v_4(A_{1g})$ und $v_4(E_g)$ des NH_4^+ (vergl. Abb. 27 und Abb. 30)

Bei der ν_2 -Schwingung ist dieser Effekt so groß, daß sich die erwartete geringe Frequenzerniedrigung durch zunehmende Winkelverzerrung (vergl. Abb. 20) mit sinkender Temperatur ins Gegenteil umkehrt (vergl. Abb. 29 und Abb. 30).



2.1.9.1.2. ND_4^+ -Gruppe

Von den ND_4^+ -Deformationsschwingungen erwartet man ein Aufspaltungsmuster ähnlich dem des NH_4^+ , es zeigen sich jedoch



*) Gleiche Registrierparameter wie bei Abb. 27.

Tabelle 5: Vergleich der Deformationsschwingungen der Ammoniumgruppe im NH_4CuSO_3 und im ND_4CuSO_3 bei Raumtemperatur.

	NH_4CuSO_3				ND_4CuSO_3				$\frac{\Delta v_4^D}{\Delta v_4^H}$
	v_2 E_u/E_g	A_{2u}/A_{1g}	v_4 E_u/E_g	Δv_4	v_2 E_u/E_g	A_{2u}/A_{1g}	v_4 E_u/E_g	Δv_4	
IR (cm^{-1})	1679	1468	1386	82	1206	1109	1051	58	0,707
RE (cm^{-1})	1657	1491	1439	52	1178	1116	1084	32	0,615
$k = v_{\text{RE}} - v_{\text{IR}}$ (cm^{-1})	-22	+23	+53		-28	+7	+33		

charakteristische Unterschiede (vergl. Tab. 5).

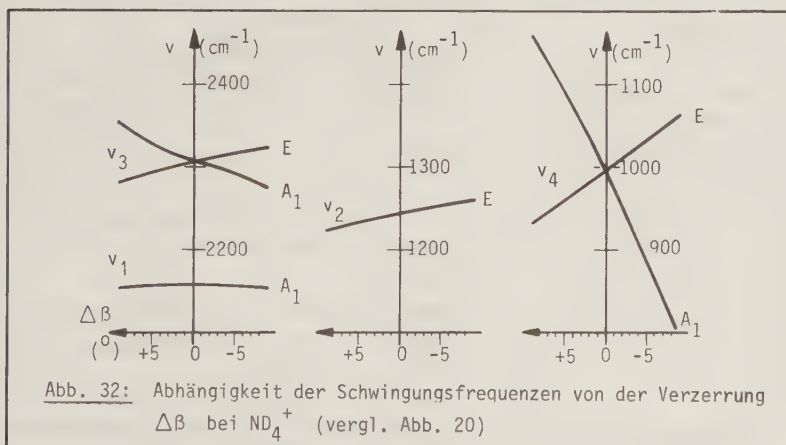
Ebenso wie beim NH_4^+ liegt beim ND_4^+ die Deformationsschwingung v_2 im Raman-Spektrum energetisch tiefer als im IR-Spektrum. Für diese Schwingung ist jedoch nur die Bewegung der Wasserstoffatome für die Korrelationskopplung bestimmend, da das Stickstoffatom hier in Ruhe bleibt (s. Abb. 23). Der Verminderung der intermolekularen Wechsel-

Tabelle 6: Differenz der Korrelationskopplungen der Deformationsschwingungen zwischen ND_4CuSO_3 und NH_4CuSO_3 .

	v_2 E_u/E_g	v_4 A_{2u}/A_{1g}	E_u/E_g
$K^D - K^H$ (cm^{-1})	+ 6	- 16	- 20

wirkung beim ND_4^+ gegenüber dem NH_4^+ (Verringerung der Amplitude durch höhere Isotopenmasse!) wirkt die stärkere Wasserstoffbrückenbindung (größerer Abstand N-D gegenüber N-H¹⁶) entgegen.

An der geringen Energiedifferenz von 6 cm^{-1} zwischen der Korrelationskopplung der deuterierten und protonierten Verbindung (vergl. Tab. 6) kann man ablesen, daß beide Effekte sich bei Raumtemperatur nahezu aufheben.



Da bei den geraden und ungeraden Schwingungen v_4 die relative Verschiebung des Stickstoffatoms gegenüber den Wasserstoffatomen die Größe der gegenseitigen Beeinflussung der Ammoniumionen in der Elementarzelle mitbestimmt, entspricht der mit 16 cm^{-1} (A_{2u}/A_{1g}), bzw. 20 cm^{-1} (E_u/E_g) geringere Unterschied der Korrelationskopplungen zwischen der deuterierten und protonierten Verbindung den Erwartungen (vergl. Tab. 5).

Entnimmt man aus den Spektren und der Abb. 32 die entsprechenden Winkelverzerrungen und vergleicht sie mit den

Werten, die man für NH_4CuSO_3 erhält, so scheint die Deformation des Tetraederwinkels beim ND_4^+ ($\sim 2^\circ$ aus IR-Spektren) geringfügig kleiner als beim NH_4^+ sein.

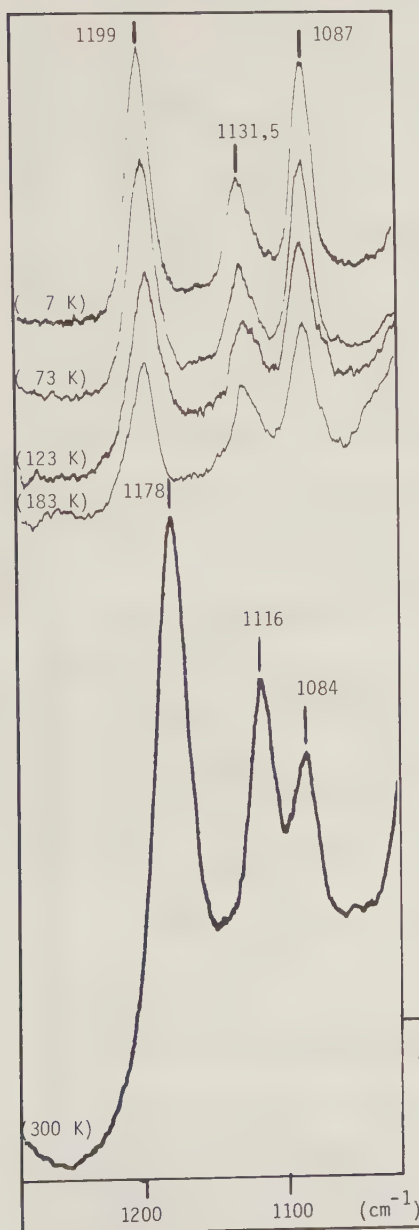
Man gelangt zum gleichen Ergebnis, wenn man die Aufspaltung der Deformation ν_4 auf die (nach der Lehmannschen Mittelwertsregel³⁰⁾) gemittelten Frequenzen bezieht (vergl. Tab. 7).

<u>Tabelle 7:</u>		NH_4CuSO_3		ND_4CuSO_3	
		$\bar{\nu}_4$	$\Delta \nu_4 / \bar{\nu}_4$		
Relative Aufspaltungen $\Delta \nu_4$ bezogen auf die gemittelte Frequenz $\bar{\nu}_4$ der symmetrischen Deformationsschwingung (entartete Rassen doppelt gezählt).		IR (cm^{-1})	1413	0,058	1070
		RE (cm^{-1})	1456	0,036	1095
					0,054
					0,029

	NH_4CuSO_3	ND_4CuSO_3
$\bar{\nu}_4^{\text{RE}} - \bar{\nu}_4^{\text{IR}}$ (cm^{-1})	43	25
$\frac{\Delta \nu_4^{\text{RE}}}{\bar{\nu}_4^{\text{RE}}} - \frac{\Delta \nu_4^{\text{IR}}}{\bar{\nu}_4^{\text{IR}}}$ (cm^{-1})	-0,022	-0,025

Als Folge der stärkeren Wasserstoffbrückenbindung zeigt der Frequenzgang der E_g -Komponente von ν_4 kein Minimum mehr. Auch ν_2 wandert entgegen dem Aufspaltungsdiagramm (s. Abb. 32) bei tieferen Temperaturen zu höheren Wellenzahlen (vergl. Abb. 33 und Abb. 34).

Da das ND_4CuSO_3 sehr feinkristallin vorlag und im Vakuum bei Temperaturen höher als 183 K sich selbst bei geringen Laserleistungen zersetzte, konnten nur Tieftemperatur-Raman-Spektren zwischen 7 K und 183 K aufgenommen werden. Da mit hoher Verstärkung und geringer Laserleistung regi-



striert wurde, zeigen die Spektren der Deformationsschwingungen ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis. Dies spiegelt sich auch in den abgeleiteten Größen (vergl. Abb. 34 und Abb. 35) wider.

Abb. 33:

Tieftemperatur-Raman-Spektren,
 ND_4CuSO_3
 ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $15,0 \text{ cm}^{-1}$,
 bei 300 K andere Intensitätsskala)

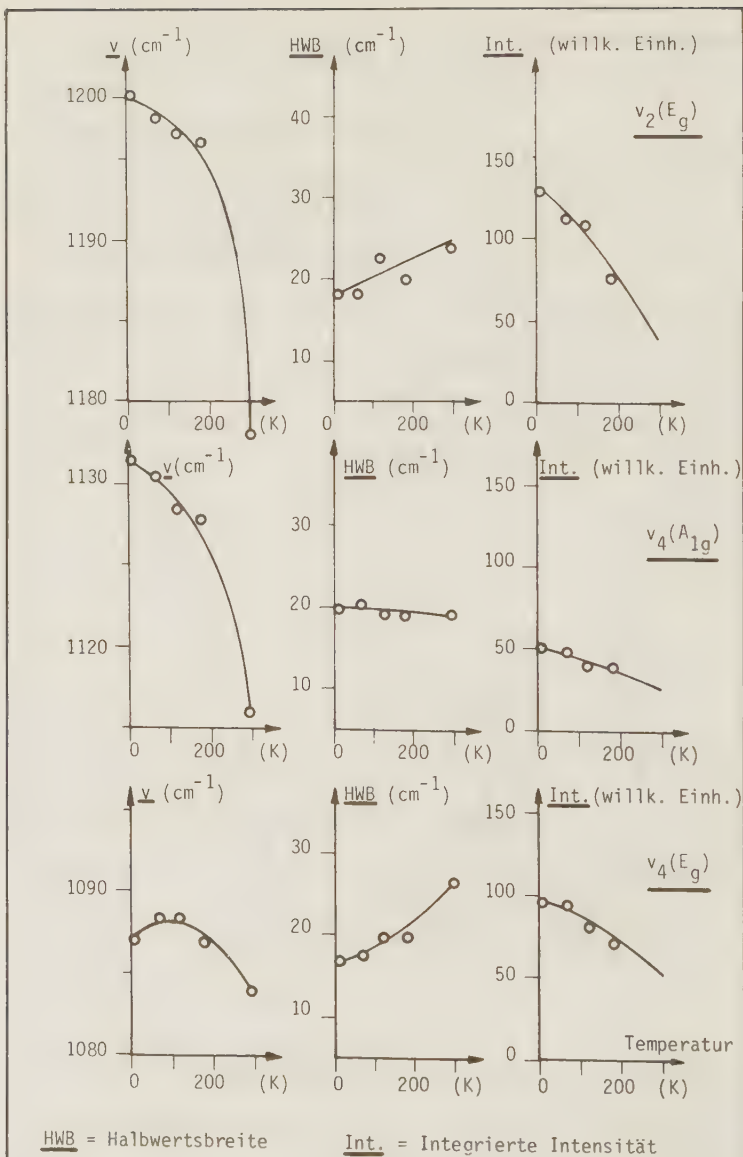
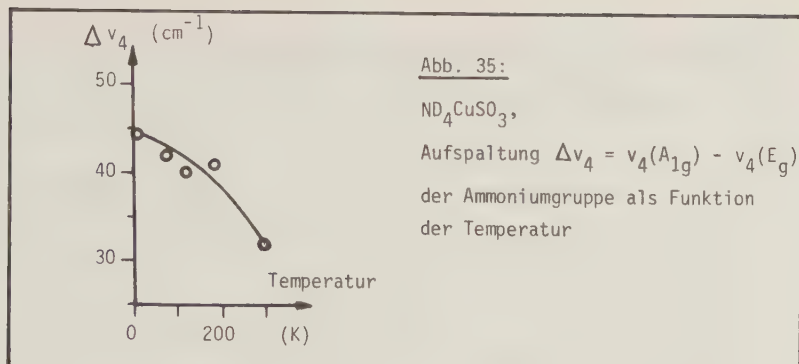


Abb. 34: Frequenzen, Halbwertsbreiten und integrierte Intensitäten der Schwingungen $\nu_2(E_g)$, $\nu_4(A_{1g})$ und $\nu_4(E_g)$ des ND_4^+ (vergl. Abb. 33)



2.1.9.1.3. Konsequenzen der Verzerrung der Ammoniumgruppe von T_d nach C_{3v}

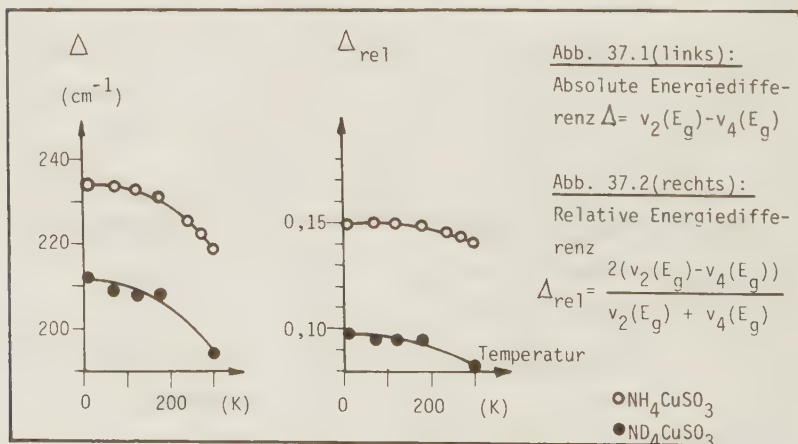
Die Veränderungen der Symmetrierassen der inneren Schwingungen der Ammoniumgruppe bei Erniedrigung der Symmetrie von T_d nach C_{3v} (Lagesymmetrie) zeigt die Abb. 36:

Abb. 36: Ammoniumgruppe, Symmetrie von T_d nach C_{3v} ernie- drigt (vergl. auch Abb. 21).	Freies Ion (T_d)	Lagesymmetrie (C_{3v})
	v_1	a_1 $\rightarrow$ A_1 v_1, v_{3a}, v_{4a}
	v_2	e $\rightarrow$ E v_2, v_{3b}, v_{4b}
	v_3	t_2 $\rightarrow$ E
	v_4	t_2 $\rightarrow$ E

Im freien Ammoniumion waren die Säkulargleichungen der inneren Schwingungen für die Rasse T_2 zweiten Grades und linear in der A_1 - bzw. E-Rasse.

Die beiden Schwingungen der Rasse T_2 , $v_3(v_{as})$ und $v_4(\delta_{as})$,

besitzen einen ausreichenden Energieabstand ($\text{NH}_4^+ \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\text{ND}_4^+ \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) um die Zuordnung zu jeweils einer Symmetriekoordinate zu rechtfertigen^{5,28,31-38}). Durch die Symmetrierniedrigung zu C_{3v} ist das Eigenwertproblem nur noch durch zwei Gleichungen dritten Grades für die A_1 - und E-Rassen darzustellen. Der Unterschied der beiden E-Komponenten von ν_3 und ν_4 bleibt etwa in der Größenordnung der Schwingungen unter T_2 erhalten, es gilt dafür das oben Gesagte weiter. Für die Deformationsschwingungen jedoch ergeben sich daraus Konsequenzen. Da der Energieunterschied (hier am Beispiel der Raman-Frequenzen gezeigt, vergl. Abb. 37.1 und 37.2) sehr gering ist, bleiben die beiden Frequenzen nicht mehr unabhängig, sondern koppeln.



Das bedeutet, daß sich die potentielle Energie nicht nur auf jeweils eine Symmetriekoordinate verteilt, sondern auf beide (der Einfluß der Schwingung $\nu_3(E)$ kann hier vernachlässigt werden).

Die "wahren" Bewegungsformen für die Deformationsschwin-

gungen würden sich aus linearen Kombinationen der Bewegungsbilder von $v_2(E_g)$ und $v_4(E_g)$, bzw. $v_2(E_u)$ und $v_4(E_u)$ (vergl. Abb. 23 und 25.2) ergeben.

Für die Valenzschwingungen der Rasse A_1 (bzw. A_{1g} und A_{2u}) gilt entsprechendes. Hier kann man ebenfalls die Kopplung mit der energetisch weit entfernten Deformation $v_4(A_{1g})$ bzw. $v_4(A_{2u})$ vernachlässigen. Da jedoch noch andere Störungen (s. später) im Bereich der Ammoniumschwingungen v_1 und v_3 auftreten, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

2.1.9.2. Valenzschwingungsbereich des Ammoniumions

2.1.9.2.1. Übersicht

Während die Deformationsschwingungen als diskrete Banden mit Halbwertsbreiten von 20 cm^{-1} bis 40 cm^{-1} (bei Raumtemperatur) auftreten, findet man im Valenzschwingungsbereich ein verschmiertes, aber reichgegliedertes, "Massiv", dessen Halbwertsbreite für die protonierte Verbindung bei ca. 300 cm^{-1} im Raman-Effekt und bei 700 cm^{-1} im IR liegt. Beim ND_4CuSO_3 sind die Halbwertsbreiten mit 200 cm^{-1} im Raman-Effekt und 400 cm^{-1} im IR um etwa 30 % kleiner.

Die komplexe Struktur dieses Frequenzbereiches rührt von der Überlagerung zweier Effekte her: 1. die großen Halbwertsbreiten werden von der H-Brückenbindung hervorgerufen, während 2. die große Zahl der Banden mit vergleichbarer Intensität auf die Fermi-Resonanz³⁹⁾ der Valenzschwingungen

Tabelle 8: Abstände, Rotationsbarrieren und Schwingungen von einfachen Ammoniumsalzen

Verbindung	Abstand Å · 10 ² pm	Rotations- barriere kJ/mol	Libration (ν_0)	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$\bar{\nu}_{NH}$ 30)	Literatur
NH ₄ F	271	42	555-568	2845	1750	3100	1408	3036	41,45-50)
(NH ₄) ₂ SiF ₆	300	8	168(?)	3233	1701	3314	1427	3294	40,51-54)
(NH ₄) ₂ BeF ₄	286-330	0,3/11,3 18,0	-	3247	1686	3334	1431	3312	41,56)
NH ₄ PF ₆ (ND ₄ PF ₆)		0,8(103K)	313	3252 (2335)	1690	3335 (2500)	1433 (1088)	3314 (2445)	40,41,57, 74)
(NH ₄) ₃ FeF ₆	260 324					3055 3240			40)
(NH ₄) ₃ AlF ₆	267 317					3070 3260			40)
NH ₄ BF ₄	286-330					3332			40,76,77)
NH ₄ Cl	335	10,7	350	3055	1710	3150	1404	3126	42,43,44, 47,58)
(NH ₄) ₂ SnCl ₆	355	3,0		3162	1670	3245	1407	3224	54,59)
(NH ₄) ₂ PtCl ₆	348					3240			40)
NH ₄ Br	352	13,8 16,7	310	3055	1690	3135	1402	3115	42,43,44, 47,60)
NH ₄ I	362			3075	1655	3130	1410	3116	47,61-64)
NH ₄ SCN (ND ₄ SCN)		15,1 (88K) (16,3(88K))	315/354 (235/256)				1450 (1062)	(2280)	75)
(NH ₄) ₂ SO ₄	293-354	9,6/16,3 11,3	305	3160	1672	3210	1417	3198	40,51,55, 65-67)
NH ₄ NO ₃	205	10,0		3130	1656	3190 3230 3250	1414 1462	3200	67-69)
NH ₄ C10 ₄	293-308	0,4-0,8		3206		3290	1425	3269	40,67, 70-73)
NH ₄ CuSO ₃ *) (ND ₄ CuSO ₃ *)	297,311 ¹¹		301 (210)	2931 (2178)	1657 (1178)	3282, 3003 (2427, 2341)	1491, 1439 (1116, 1084)	3055 2272	diese Arbeit

*) hier nur Raman-Frequenzen bei 300 K

mit den Ober- bzw. Kombinationstönen der Deformationsfrequenzen zurückgeht.

Um den Einfluß der H-Bindung auf die Schwingungen abschätzen zu können, benötigt man die Wellenzahlen des "ungestörten" Ammoniumions. Als gute Näherung kann man die Frequenzen der Verbindungen ansetzen, bei denen die Ammoniumgruppe relativ frei im Gitter rotieren kann⁴⁰⁾: NH_4ClO_4 und NH_4PF_6 . Hier liegt die Librationsbarriere bei 0,4-0,8 kJ/mol bzw. 0,8 kJ/mol (vergl. Tab. 8).

Es läßt sich abschätzen, daß die Valenzschwingungen des freien NH_4^+ höher als 3250 cm^{-1} (ν_1) bzw. 3350 cm^{-1} (ν_3) liegen⁴⁰⁾. Die nach LEHMANN³⁰⁾ gemittelte $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ sollte im freien NH_4^+ höher als 3315 cm^{-1} sein.

Entgegen der Ansicht von WADDINGTON⁴¹⁾ zeigen die Deformationsschwingungen unterschiedliches Verhalten und lassen kaum Aussagen über Art und Größe der H-Brückenbindung zu. Verglichen mit dem freien Ammoniumion findet man ν_1 und ν_3 bei H-Brückensystemen stets um etwa 200 cm^{-1} erniedrigt, während ν_2 zu höheren Frequenzen wandert⁴²⁾. Bei ν_4 legen es die Literaturdaten nahe, daß die Schwingung energetisch geringfügig abgesenkt wird, jedoch zeigt die genauere Betrachtung beim NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 , daß bei niedriger Lagesymmetrie als T_d (hier C_{3v}) der Schwerpunkt der Aufspaltung der 3fach entarteten Schwingung in der Nähe der Schwingung des freien Ions liegt (vergl. Abb. 20 und 32).

2.1.9.2.2. Valenzschwingung Y-H in H-Brückensystemen²⁴⁾

Setzt man die üblichen Gleichungen für ein dreiatomiges Modell-Molekül $\text{YH}\cdots\text{Z}$ an^{5,78)}, so findet man, daß die Wechselwirkung zwischen den harmonischen Schwingungen Y-H und $\text{H}\cdots\text{Z}$ folgenden Effekt hat: für einen festen Wert der Kraftkonstanten für Y-H steigt die Frequenz ν_{YH} , wenn sich die Kraftkonstante für $\text{H}\cdots\text{Y}$ erhöht. Die gefundenen Frequenzen erniedrigen sich jedoch in gleichem Maße, wie die H-Bindungsstärke zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß für die Bindung Y-H die Kraftkonstante geringer und der Abstand größer wird.

Auf diesen Überlegungen fußte die klassische "Fluktuations-theorie" von BADGER und BAUER^{79,80,81)}:

Da durch die thermische Bewegung sich ein Abstandsbereich $r_{\text{yz}} \pm \Delta r_{\text{yz}}$ einstellt, ergibt sich daraus ein Frequenzintervall, das zu den breiten Valenzschwingungsbanden führt.

Dieser Gedanke wurde in der "Modulationstheorie" von BATUEV^{82,83)} weiterentwickelt:

Betrachtet man ein isoliertes $\text{Y-H}\cdots\text{Z}$ -System, so ändert sich die H-Bindung periodisch mit der Frequenz der $\nu(\text{YH}\cdots\text{Z})$ -Schwingung. Durch die $\nu(\text{YH}\cdots\text{Z})$ -Schwingung wird die Valenzschwingung der Bindung X-H niederfrequent moduliert, so daß diese breite Bande aus einer Serie von Subbanden der Frequenz $\nu_{\text{YH}} \pm n \cdot \nu(\text{YH}\cdots\text{Z})$ besteht.

Diesen qualitativen Ansatz faßte STEPANOV in einer quantenmechanischen Betrachtung zusammen^{24,84};

Die Schwingungen ν_{YH} und $\nu_{YH...Z}$ sind anharmonisch und können bei gleicher Symmetrie miteinander koppeln. Da die beiden Frequenzen weit auseinander liegen (im NH_4CuSO_3 z.B. $3100 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ und $200 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$), lassen sich die Energieniveaux gut nach Art der Born-Oppenheimer-Näherung gewinnen.

Für jeden Abstand $Y...Z$ bestimmt man die Schwingungsfrequenz ν_{YH} und erhält so die Kurve für die Schwingungsenergie im Grundzustand ($n=0$) als Funktion des Abstands $Y...Z$; analog gewinnt man die Kurve für die angeregten Zustände (vergl. Abb. 38).

Die Quantenzahl n gibt den Zustand der Schwingung ν_{YH} und m den der Schwingung $\nu_{YH...Z}$ an. Der Formalismus der Beschreibung (n, m) gleicht dem der vibronischen Übergänge.

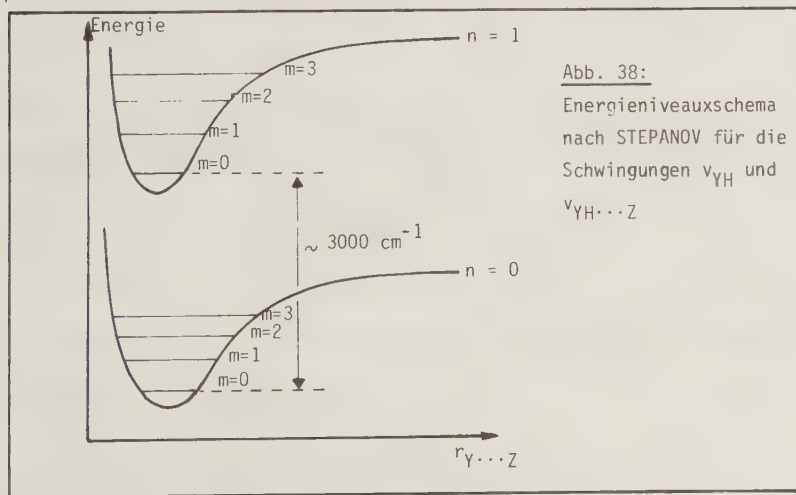


Abb. 38:
Energieniveauschema
nach STEPANOV für die
Schwingungen ν_{YH} und
 $\nu_{YH...Z}$

Der Gleichgewichtsabstand $YH \cdots Z$ ist für unterschiedliche n verschieden und ist im angeregten Zustand meist kleiner als im Grundzustand. Der Abstand zwischen benachbarten m -Niveaux nimmt mit steigendem n zu und bei konstantem n mit steigendem m ab.

Um die Gestalt der zu beobachtenden Valenzschwingung ν_{YH} im System $YH \cdots Z$ zu bestimmen, benötigte man noch die Übergangsmomente zwischen den einzelnen Niveaux. Da jedoch die Frequenz ν_{YH} sehr viel größer als $\nu_{YH \cdots Z}$ ist (s.o.), gilt die Näherung, daß während eines Übergangs der Abstand $Y \cdots Z$ sich nicht verändert. Die Anregung erfolgt daher vertikal, es läßt sich das Franck-Condon-Prinzip anwenden.

Auf diese Weise werden jedoch nur in Ausnahmefällen Serien von gut aufgelösten Linien entstehen, da bei Raumtemperatur die ersten Zustände $(0, m)$, mit $m > 0$, der Boltzmann-Verteilung entsprechend populiert sind. Übergänge, die von diesen Niveaux ausgehen, unterscheiden sich energetisch von denen aus dem Zustand $(0, 0)$.

Der Stepanov-Mechanismus setzt in dieser vereinfachten Form eine lineare $Y-H \cdots Z$ Anordnung voraus und läßt nur Bewegungen längs $Y \cdots Z$ zu. Beim NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 baut sich jedoch ein zweidimensionales H-Brückensystem, aus drei von den vier Wasserstoffen des Ammoniumions, auf. Da die zwei Ammoniumgruppen in der Elementarzelle C_{3v} -Symmetrie besitzen, findet man im Valenzschwingungsbereich 6 Frequenzen $\nu_{NH} = 2 A_{1g} + 2 A_{2u} + E_g + E_u$. Da alle Bewegungen der Gitterbausteine den Abstand $N-H \cdots O$ beeinflussen, muß man als niederenergetische "Modulationsfrequenzen" alle 18 Git-

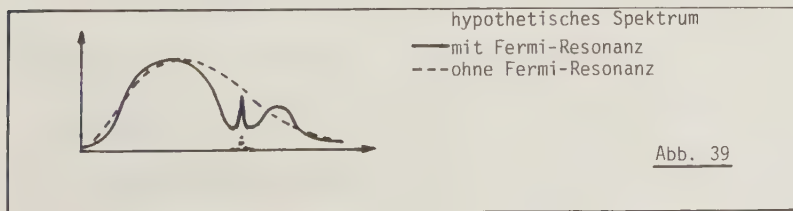
terschwingungen zulassen:

$$\Gamma_{\text{Gitter}} = 3 A_{1g} + 5 E_g + 2 A_{2u} + 4 E_u + 2 A_{2g} + 2 A_{1u}$$

Diese Vielfalt der möglichen Kombinationen wird durch die Fermi-Resonanz noch kompliziert: Liegen eine innere Schwingung und ein Ober- oder Kombinationston derselben Symmetrie dicht zusammen oder sind sie zufällig entartet, so koppeln beide über kubische oder höhere Terme in der Funktion der Potentialenergie. Folge dieser Wechselwirkung ist eine "Abstoßung" beider Banden, dabei gewinnt die Ober- bzw. die Kombinationsschwingung auf Kosten der Grundschwingung an Intensität.

Wechselwirkt eine scharfe Bande von ursprünglich geringer Energie mit einer breiten Bande oder einem Quasi-Kontinuum, so nimmt die Intensität der scharfen Bande zu und es werden die Niveaux des Quasi-Kontinuums in der Umgebung der scharfen Bande von ihr "weggestoßen", es entsteht ein "Fermi-Resonanzfenster"^{85,86,87) (vergl. Abb. 39).}

Nimmt man an, daß der ungestörte Oberton, bzw. die Kombinationsschwingung vernachlässigbare Intensität gegenüber der ungestörten Grundfrequenz besitzt, so kann man mit einem einfachen Ansatz von OVEREND⁸⁸⁾ näherungsweise die



Frequenzen der ungestörten Banden bestimmen:

$$v = \frac{v_1 + v_2}{2} + \frac{v_1 - v_2}{2} \frac{g^{-1}}{g + 1}$$

v ist die korrigierte Wellenzahl

v_1 und v_2 sind die beobachteten Wellenzahlen

g ist das Verhältnis der beobachteten Intensitäten
beider Banden

Wie jedoch Tabelle 9 zeigt, lassen es die 12 möglichen Kombinations- bzw. Oberschwingungen der Ammoniumdeformationen im Raman-Effekt - schließt man die Gitterschwingungen mit ein (Stepanov-Mechanismus), so erhöht sich diese Zahl noch erheblich! - aussichtslos erscheinen, mit Hilfe der Beziehung von OVEREND⁸⁸⁾ die wahre Bandenlage zu ermitteln.

Mit 9 möglichen Kombinationsschwingungen bzw. Obertönen liegen die Verhältnisse im IR-Spektrum nur scheinbar günstiger. Jedoch tritt zu der Linienverbreiterung durch H-Brückenbindung ein der IR-Meßtechnik inhärenter Nachteil: Bei IR-Transmissionsmessungen wird die Schwächung des Lichts durch Absorption bei den Eigenfrequenzen zusätzlich verstärkt durch die in unmittelbarer Nähe zu den Absorptionsbanden liegenden breiten Reflexionsmaxima ("Reststrahlenspektren"); dadurch werden die Absorptionsbanden verbreitert³⁶⁾. Diese zusätzliche Bandenverbreiterung wird bei den IR-Pulverspektren durch Streueffekte in der Substanz noch vergrößert. Auch im Raman-Effekt bewirkt bei feinkristallinem Material die Korngröße der Substanz eine Linienverbreiterung⁸⁹⁾.

2.1.9.2.3. Valenzschwingungen des Ammoniumions im NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3

Im Raman-Spektrum des Valenzschwingungsbereichs (vergl. Abb. 40.1 und 40.2) dominiert die Bande bei 3282 cm^{-1} (2427 cm^{-1})*). Da beim Ammoniumion stets $\nu_3 > \nu_1$ ist (vergl. Tab. 9), sollte diese Linie wegen der Aufspaltung der dreifach entarteten asymmetrischen Valenzschwingung die A_{1g} -Komponente von ν_3 sein.

Diese Zuordnung wird durch das große α_{zz} -Element des Streutensors (vergl. die Raman-Einkristallspektren des NH_4CuSO_3 ,

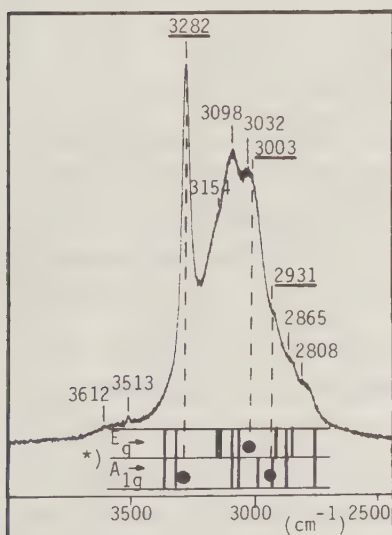


Abb. 40.1:

Pulver-Raman-Spektrum NH_4CuSO_3
($\lambda = 488\text{ nm}$, Spalt = $10,0\text{ cm}^{-1}$)

*) Binäre Kombinationen der Deformationsschwingungen der Ammoniumgruppe (vergl. Tabelle 9)

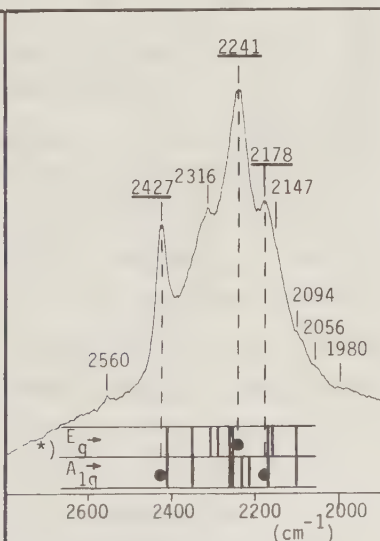


Abb. 40.2:

Pulver-Raman-Spektrum ND_4CuSO_3
($\lambda = 647,1\text{ nm}$, Spalt = $10,0\text{ cm}^{-1}$)

*) Werte der deuterierten Verbindung in Klammern.

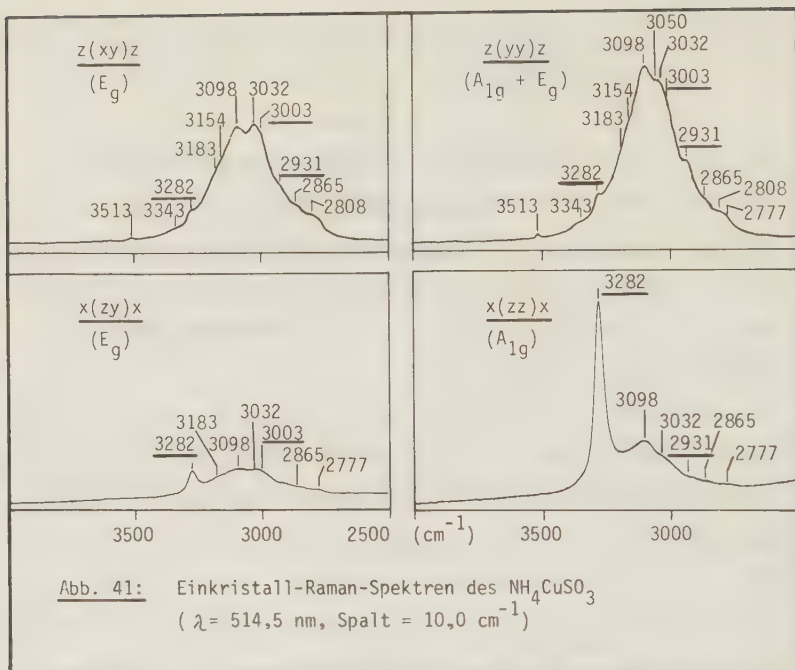


Abb. 41) bestätigt, da bei dieser Schwingung (vergl. Abb. 42.1) das nicht in einer H-Brücke gebundene Wasserstoffatom H_1 bzw. H_1' längs der kristallographischen z-Achse (trigonale Aufstellung) gegen das Stickstoffatom (den hauptsächlichen Träger der negativen Ladung im Ammoniumion) schwingt. Dadurch ändert sich die z-Komponente der Polarisierbarkeit der Elementarzelle stark und macht die hohe Intensität dieser Schwingung in der $x(zz)x$ -Orientierung verständlich. Wie sich im $z(yy)z$ -Spektrum des Einkristalls bestätigt, sollte weiterhin $\alpha_{zz} \gg \alpha_{yy}$ sein (wobei $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$). Wegen des großen Massenunterschiedes der Wasserstoffisotopen erwartet man, daß gilt: $\alpha_{zz}^{\text{NH}_4^+} > \alpha_{zz}^{\text{ND}_4^+}$. Auch diese Voraussage läßt sich mit den Raman-Pulverspektren (vergl. Abb. 40.1 und 40.2) belegen.

Tabelle 9: Binäre Kombinationen der Deformationsschwingungen von NH_4^+ und ND_4^+ bei Raumtemperatur nach fallenden Frequenzen geordnet.

IR-aktive Schwingungen:

Symmetrie	Herkunft	ungestörte Frequenzen (cm^{-1})	
		NH_4^+	ND_4^+
$A_{2u}(A_{1u})E_u$	$\nu_2(E_u) * \nu_2(E_g)$	3376	2784
E_u	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_2(F_u)$	3170	2322
E_u	$\nu_4(A_{2u}) * \nu_2(F_g)$	3125	2290
$A_{2u} + (A_{1u})E_u$	$\nu_4(E_g) * \nu_2(F_u)$	3118	2287
$A_{2u} + (A_{1u})E_u$	$\nu_4(E_u) * \nu_2(F_g)$	3043	2229
A_{2u}	$\nu_4(A_{2u}) * \nu_4(A_{1g})$	2959	2225
E_u	$\nu_4(E_g) * \nu_4(A_{2u})$	2907	2193
E_u	$\nu_4(E_u) * \nu_4(A_{1g})$	2877	2167
$A_{2u} + (A_{1u})E_u$	$\nu_4(E_u) * \nu_4(E_g)$	2825	2135

Raman-aktive Schwingungen:

Symmetrie	Herkunft	ungestörte Frequenzen (cm^{-1})	
		NH_4^+	ND_4^+
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_2(F_u))^2$	3358	2412
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_2(E_g))^2$	3114	2356
E_g	$\nu_4(A_{1g}) * \nu_2(E_g)$	3148	2315
E_g	$\nu_4(A_{2u}) * \nu_2(F_u)$	3147	2294
$(A_{2g}) + A_{1g} + E_g$	$\nu_4(E_g) * \nu_2(E_g)$	3090	2262
$(A_{2g}) + A_{1g} + E_g$	$\nu_4(E_u) * \nu_2(E_u)$	3065	2257
A_{1g}	$(\nu_4(A_{1g}))^2$	2982	2232
A_{1g}	$(\nu_4(A_{2u}))^2$	2936	2218
E_g	$\nu_4(E_g) * \nu_4(A_{1g})$	2930	2200
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_4(E_g))^2$	2878	2168
E_g	$\nu_4(E_u) * \nu_4(A_{2u})$	2854	2160
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_4(E_u))^2$	2772	2102

Verwendete NH_4^+ - und

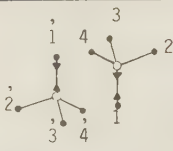
ND_4^+ -Deformations-

schwingungen:

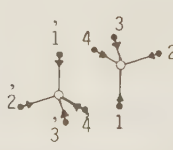
Schwingung	NH_4^+ (cm^{-1})	NH_4^+ (cm^{-1})	Rass-
ν_2	1057	1178	E_g
	1679	1200	A_{1g}
ν_4	1401	1116	A_{1g}
	1468	1109	A_{2u}
	1479	1084	E_g
	1786	1051	E_u



bedeutet, daß sich hier die Reihenfolge der Kombinations- und Oberschwingungen (geordnet nach fallenden Frequenzen) der ND_4^+ -Gruppe gegenüber denen der NH_4^+ -Gruppe umgekehrt hat.

 A_{1g}	 A_{2u}	<u>Abb. 42.1:</u> $v_3(A_{1g})$- und $v_3(A_{2u})$- Schwingungen der Ammoniumgruppen
 E_g	 E_u	<u>Abb. 42.2:</u> $v_3(E_g)$- und $v_3(E_u)$- Schwingungen der Ammoniumgruppen

Im Bereich der Schwingungen $v_1(A_{1g})$ bzw. $v_3(E_g)$ zeigt schon das Frequenzmuster der 2-Phononenprozesse (vergl. Tab. 9 und Abb. 40.1, 40.2 (Raman-Effekt) und Abb. 46.1, 46.2 (IR)), selbst wenn man die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen nach STEPANOV unberücksichtigt läßt, daß hier auch bei Einkristallmessungen ohne exakte Kenntnis der einzelnen Bandenlagen und -intensitäten keine Aussagen möglich sind.

 A_{1g}	 A_{2u}	<u>Abb. 43:</u> $v_1(A_{1g})$- und $v_1(A_{2u})$- Schwingungen der Ammoniumgruppen
--	--	--

*) Abb. 42.1, 42.2 und 43 zeigen die Bewegung der Atome gemäß den Symmetriekoordinaten (vergl. Anhang S. 148). Wendet man das im Abschnitt 2.1.9.1.3. Gesagte an, so lassen sich die Normalkoordinaten angenähert bestimmen zu:

$$N_1(A_{1g}) = \lambda_1 \cdot S_1 + \lambda_2 \cdot S_2 \quad \text{und} \quad N_3(A_{1g}) = \lambda'_1 \cdot S_1 + \lambda'_2 \cdot S_2$$

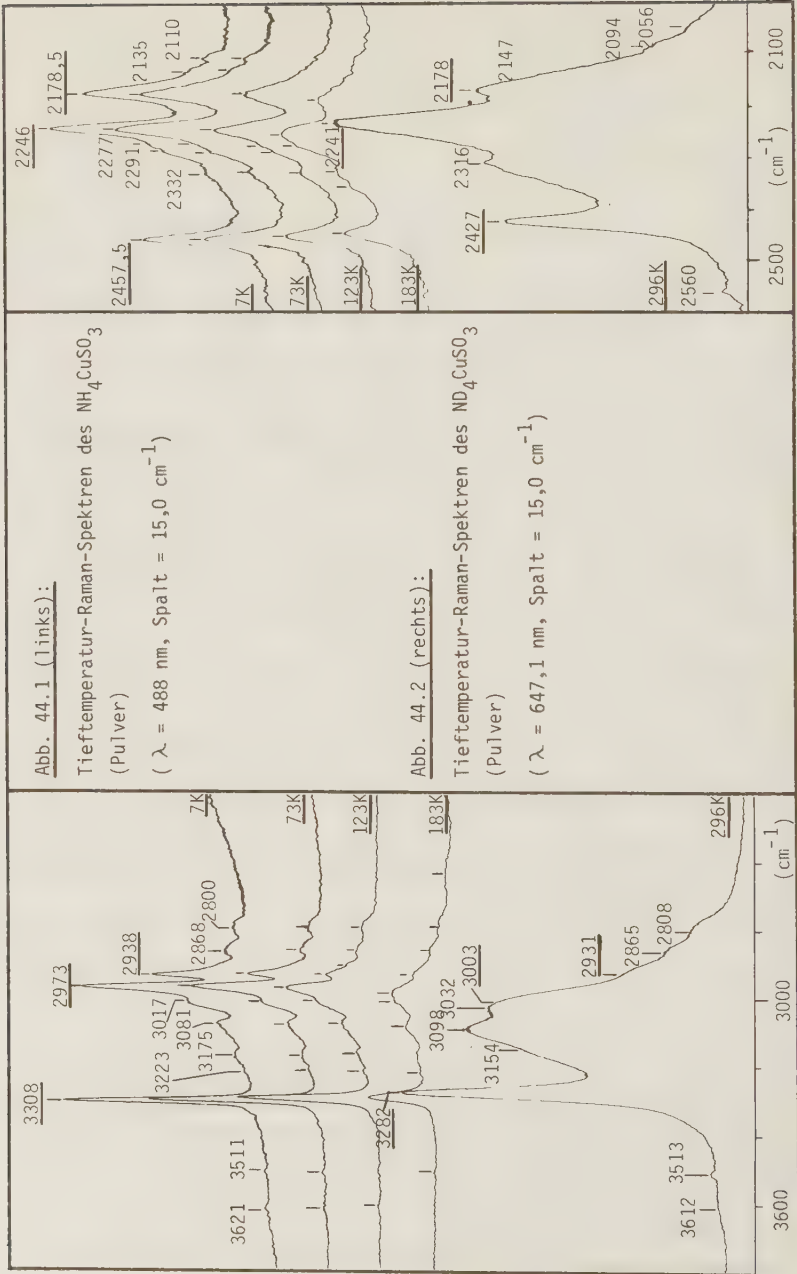
wobei $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ und $\lambda_1 \neq \lambda_2$, bzw. $\lambda'_1, \lambda'_2 > 0$ und

$\lambda'_1 \neq \lambda'_2$ sein sollen.

Die Messung der einzelnen Tensorkomponenten liefert, bedingt durch ihre unterschiedliche Größe für jede einzelne Bande, verschieden große Beiträge zur Intensität der vielen Einzel-frequenzen, die sich zur beobachteten Summenkurve addieren. Dadurch ergeben sich je nach Kristallorientierung Kontroll-möglichkeiten für die Frequenzlage bestimmter Banden. Jedoch könnte die Zahl, Lage und Intensität der vielen Subbanden nur durch sorgfältige Kurvenanalyse bestimmt werden, die aber hier, bei mehr als 10 Banden, äußerst rechenintensiv wäre. Außerdem steigen bei einer so großen Linienzahl die Lösungsmöglichkeiten rasch an, so daß kaum eindeutige Aussagen zu erwarten sind.

Einen Lösungsweg bieten Spektren bei tiefen Temperaturen. Da die Population der höheren Schwingungszustände (die einen größeren anharmonischen Term als die Schwingung im Grundzustand besitzen) sich mit steigender Temperatur erhöht, nimmt die Intensität bei den 2-Phononenprozessen schneller mit Temperaturerniedrigung ab als bei den Grundschrwingungen. Außerdem erniedrigen sich die Halbwertsbreiten u.a. durch Unterdrückung der "heißen Übergänge". Die intensivsten Linien bei 7 K entsprechen den Grundschrwingungen (vergl. Abb. 44.1 und 44.2). Trägt man die Frequenzen der Raman-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur auf (vergl. Abb. 45.1 und 45.2), so lassen sich die Grundschrwingungen bis 300 K zuordnen.

Da bei den IR-Untersuchungen mit KBr-Presslingen gearbeitet wurde, waren wegen der hohen Austauschgeschwindigkeit mit dem Matrixmaterial keine über Tage dauernde Messungen wie bei den Raman-Spektren möglich. Außerdem stand für die IR-Spektren nur eine Tieftemperaturzelle für den Bereich



$T \geq 80$ K zur Verfügung, während Raman-Spektren im Bereich $T \geq 7$ K gemessen werden konnten.

Da ND_4CuSO_3 außerdem sehr rasch und in beträchtlichem Umfang (Wassergehalt von KBr!) Deuterium gegen Wasserstoff austauschte (vergl. Abb. 46.2), konnte vom ND_4CuSO_3 kein Tieftemperatur-IR-Spektrum erhalten werden. Versucht man bei den IR-Spektren nach gleichen Kriterien wie im Raman-Effekt zuzuordnen, so gelangt man zu den Ergebnissen der Tabelle 10. Stellt man ähnliche Überlegungen wie bei den Deformations-schwingungen der Ammoniumgruppe an, so müßte bei den A-Komponenten der Schwingung ν_3 (den einzigen zweifelsfrei zuzuordnenden Banden) die Frequenz im IR höher liegen als im Raman-Effekt (vergl. Abb. 42.1).

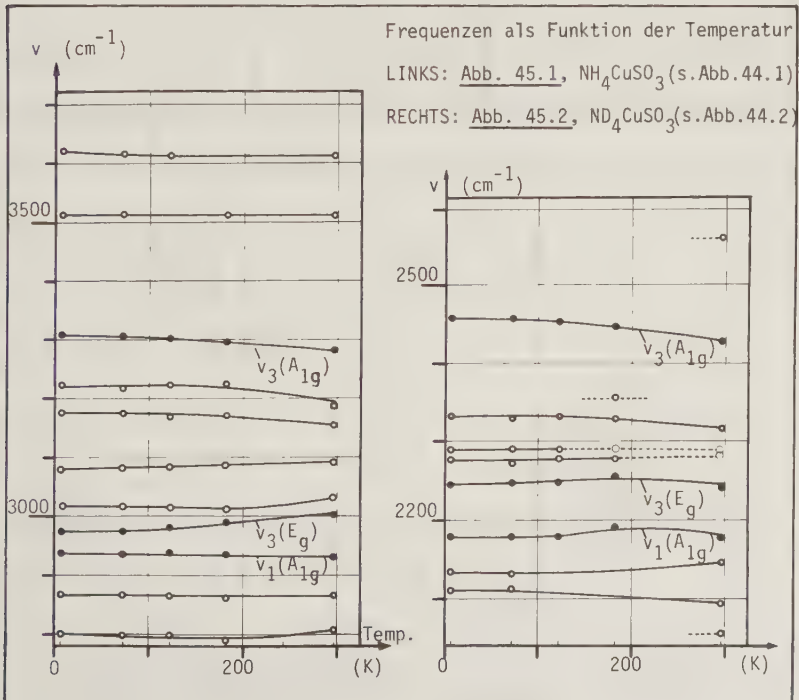


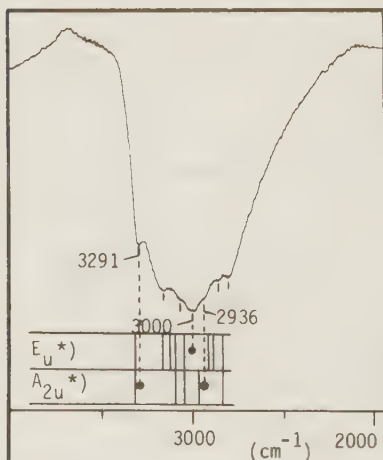
Tabelle 10: IR- und Raman-Frequenzen

der Ammoniumvalenzschwingungen im
 NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 (in Klammern) bei
 verschiedenen Temperaturen (Wellenzahlen-
 angebe in cm^{-1}).

Aus IR-Spektren:

Aus Raman-Spektren:

93 K	300 K		7 K	123 K	296 K	
3323	3291 (2455)	$\nu_3(A_{2u})$	3308 (2457,5)	3301 (2452,5)	3282 (2427)	$\nu_3(A_{1g})$
2974	3000 (2332)	$\nu_3(E_u)$	2973 (2246)	2980 (2248)	3003 (2241)	$\nu_3(E_g)$
2945	2936 (2262)	$\nu_1(A_{2u})$	2938 (2178,5)	2938 (2180)	2931 (2178)	$\nu_1(A_{1g})$

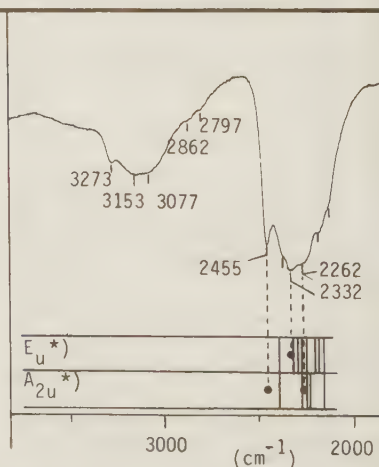


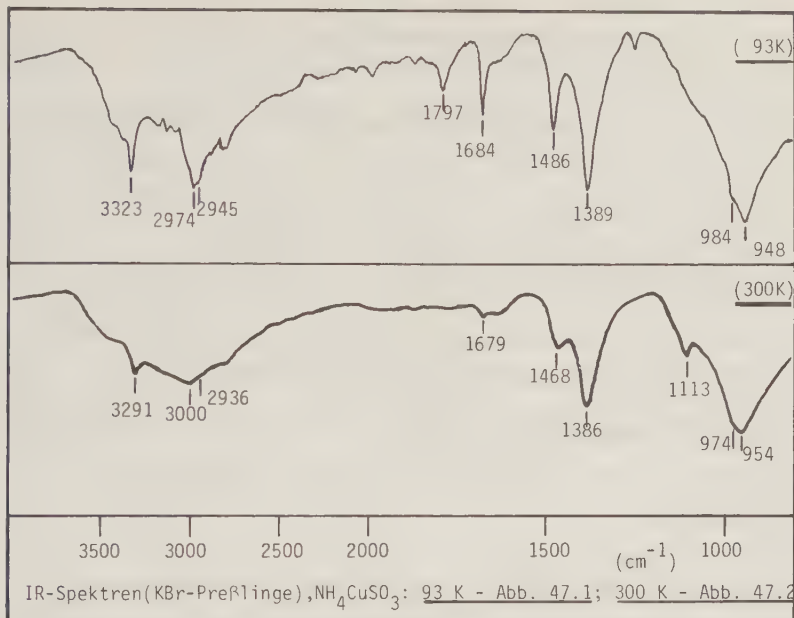
IR-Spektren, Tripensuspensionen (Raumtemperatur)

LINKS, Abb. 46.1: NH_4CuSO_3

RECHTS, Abb. 46.2: ND_4CuSO_3

*) Binäre Kombinationen der Deformationsschwingungen der Ammoniumgruppe (vergl. Tabelle 9)





Da hier bei "geraden" Schwingungen der "zentrale" Stickstoff stets in die gleiche Richtung wie der sich bewegende "periphere" Wasserstoff ausgelenkt wird, sollte hier die gegenseitige Wechselwirkung bei den Raman-aktiven Schwingungen weniger bemerkbar werden als bei IR-aktiven.

Entgegen der Erwartung ist die Korrelationsaufspaltung im ND_4CuSO_3 größer als im NH_4CuSO_3 .

Eine mögliche Erklärung ist die unterschiedliche Frequenzverschiebung durch Fermi-Resonanz (vergl. Abb. 46.1 und 46.2).

Tabelle 11:

Korrelations-	NH_4CuSO_3	ND_4CuSO_3
aufspaltung $\nu_3(A_{1g})$,		
$\nu_3(A_{2u})$ bei T = 300 K	$\nu_3: A_{1g}-A_{2u}$	
	9 cm^{-1}	28 cm^{-1}

2.1.9.2.4. Anwendung der Bellamy-Owen-Relation

Um die Zuordnung der Valenzschwingungen des Ammoniumions zu überprüfen, sollte mit Hilfe der von BELLAMY und OWEN⁹⁰⁾ angegebenen Relation am Beispiel des NH_4CuSO_3 auf die Frequenzen des freien NH_4^+ extrapoliert werden.

Lineare Korrelationen zwischen der Valenzschwingung einer Bindung Y-H und dem Abstand Y-H...Z in einer H-Brückenbindung wurde von verschiedenen Autoren⁹¹⁻⁹⁴⁾ verwendet. NAKAMOTO⁹⁵⁾ und GLEMSER⁹⁶⁾ konnten jedoch zeigen, daß bei großen Abständen Y...Z diese linearen Beziehungen nicht mehr gelten.

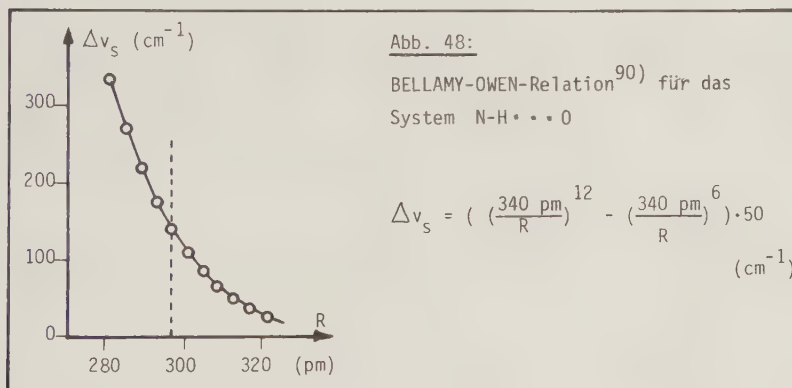
BELLAMY und OWEN gehen davon aus, daß sich die in einer H-Brückenbindung terminalen Atome H und Z ungefähr bis zur Summe ihrer van der Waals-Radien einander nähern können. Jede weitere Annäherung ist nur dann möglich, wenn die wirksam werdenden abstoßenden Kräfte durch den Energiegewinn in der H-Brückenbindung kompensiert werden. Dieser Energiegewinn durch H-Brückenbindung wird über den Ansatz einer modifizierten Lennard-Jones-Potentialfunktion mit der Frequenzerniedrigung der Valenzschwingung Y-H verknüpft:

$$\Delta v_{\text{YH}} = K \cdot \left[\left(\frac{d}{R} \right)^{12} - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right] \text{ cm}^{-1}$$

In dieser Gleichung bedeutet Δv_{YH} die Frequenzerniedrigung der Valenzschwingung, d die Summe der Kollisionsradien der Atome Y und Z. Die Kollisionsradien basieren auf Messungen in der Gasphase und wurden dann empirisch durch Vergleich

mit den experimentellen Werten modifiziert^{*)}). R ist der Abstand zwischen den Atomen Y und Z, K ist ein empirischer Korrekturfaktor und wird mit 50.0 (dimensionslos) angegeben.

Für NH_4CuSO_3 ist $d = 340 \text{ pm}$ und $R = 297 \text{ pm}$ zu setzen. Mit den aus der obigen Formel erhaltenen Werten kann man die Frequenz einer ungestörten Valenzschwingung N-H abschätzen (vergl. Abb. 48):

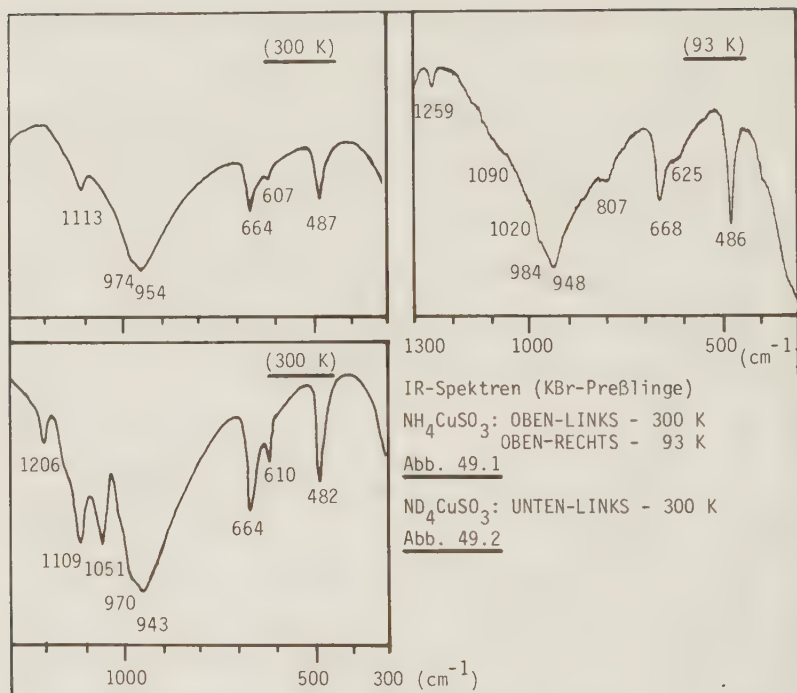


Bildet man nach LEHMANN³⁰⁾ die gemittelte $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ -Frequenz, so erhält man $\bar{\nu}_{\text{NH}}^{\text{IR}} = 3089 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_{\text{NH}}^{\text{RE}} = 3055 \text{ cm}^{-1}$.

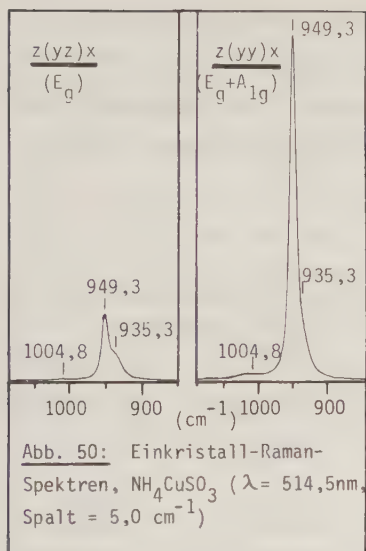
Entnimmt man der Bellamy-Owen-Relation den Wert für $2\Delta v_s$ (da hier jedes H-Atom 2 H-Brücken eingeht), so läßt sich die gemittelte Valenzschwingung $\bar{\nu}_{\text{NH}}$ des freien NH_4^+ zu $3354 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen. ($2\Delta v_s = 284 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ und aus dem IR- und Raman-Spektrum $\bar{\nu}_{\text{NH}} = 3072 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$). Der gefundene Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem Wert $\bar{\nu}_{\text{NH}} = 3325 \text{ cm}^{-1}$ von MATHIEU und POULET⁴⁰⁾ überein.

*) Die Kollisionsradien liegen um 25 - 30 pm über den entsprechenden van der Waals-Radien.

2.1.9.3. Schwingungen der Sulfitgruppe

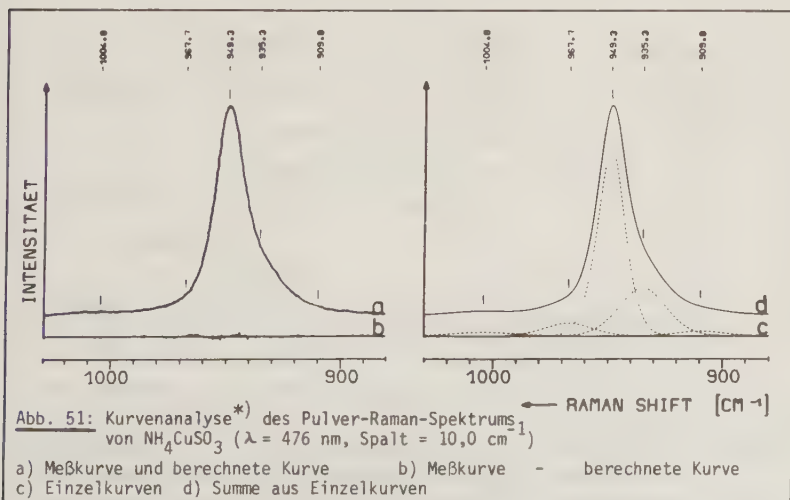


Die Lage der Deformationsschwingungen des Sulfits ist unproblematisch, schwierig wird der Bereich der Valenzschwingungen. Da im IR die starken Banden in diesem Frequenzintervall bei Raumtemperatur eine sehr große Halbwertsbreite besitzen ($100 - 150 \text{ cm}^{-1}$, vergl. Abb. 49.1 und 49.2), die auch bei tieferen Temperaturen annähernd konstant bleibt (vergl. Abb. 49.1 rechts), wird die Bestimmung der Valenzschwingungen sehr ungenau. Da man annehmen kann, daß für die Intensität im IR gilt: $J_{v1} < J_{v3}^5$ wird bei Raumtemperatur die Bande beim NH_4CuSO_3 bei 954 cm^{-1} (93 K: 948 cm^{-1}) und 974 cm^{-1} (93 K: 984 cm^{-1}) der ν_s , bzw. ν_{as} zuzuordnen sein.



Mit Einkristall- und Pulver-Spektren lässt sich belegen, daß sich die Intensitäten im Raman-Effekt gegenüber denen im IR umkehren: $J_{v1} > J_{v3}$ (vergl. Abb. 50 und 51). Jedoch zeigt die sorgfältige Kurvenanalyse*) des Raman-Spektrums (vergl. Abb. 51), daß der Valenzschwingungsbereich der Sulfitgruppe komplexer ist. Es sind fünf Banden zu lokalisieren, wobei die Bande bei $935,3\text{ cm}^{-1}$ der asymmetrischen, die bei $949,3\text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen

Valenzschwingung entspricht. Während ν_s eine Halbwertsbreite von etwa 11 cm^{-1} besitzt, mißt man bei ν_{as} etwa



*) Programm SIR RAMAN (vergl. Anhang, S. 157).

24 cm^{-1} . Diese ungewöhnlich hohe Halbwertsbreite von ν_3 verringert sich rasch mit der Erniedrigung der Temperatur, prozentual noch schneller nimmt jedoch die Halbwertsbreite von ν_1 ab, so daß bei 7 K beide Banden gut aufgelöst werden (vergl. Abb. 52 und 55.1 und 55.2).

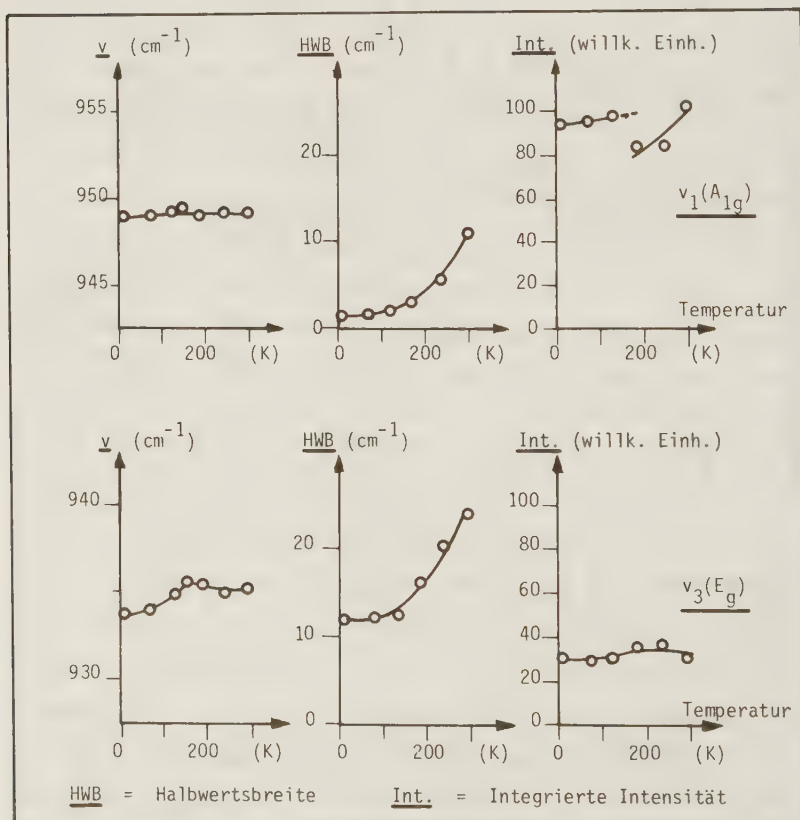


Abb. 52: Frequenzen, Halbwertsbreiten und integrierte Intensitäten der Schwingungen $\nu_1(A_{1g})$ und $\nu_3(E_g)$ der Sulfitgruppe des NH_4CuSO_3 (Pulver-Raman-Spektren, Auswertung durch das Programm SIR RAMAN, $\lambda = 488 \text{ nm}$, Spalt = $1,0 \text{ cm}^{-1}$)

Der Intensitätssprung der symmetrischen Valenzschwingung legt eine mögliche Phasenumwandlung bei etwa 150 K nahe. Auch in dem Frequenzgang der asymmetrischen Valenzschwingung der Sulfitgruppe deutet sich eine Unstetigkeit bei dieser Temperatur an (vergl. Abb. 52). Bei den weiter oben untersuchten Schwingungen des Ammoniumions finden sich bei einigen Banden in diesem Temperaturbereich ebenfalls charakteristische Unstetigkeiten der Halbwertsbreiten, Frequenzlagen und der integrierten Intensitäten (vergl. Abb. 29 und 34). Diese Unstetigkeit wiederholt sich auch bei den Deformationsschwingungen der Sulfitgruppe (vergl. Abb. 54).

An den Gitterkonstanten ist der Austausch NH_4^+ gegen ND_4^+ zu verfolgen (vergl. S. 18). Die a-Gitterkonstante bleibt nahezu unverändert, während die c-Gitterkonstante um $2,96 \pm 1,35$ pm kleiner geworden ist. Das bedeutet, daß die

Tabelle 12: Frequenzen der Sulfitgruppe im Raman-Effekt bei verschiedenen Temperaturen im NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 (vergl. Abb. 53, 55.1, 55.2, 57 und 58).

	Temperatur	(cm ⁻¹)			
		ν_1	ν_3	ν_2	ν_4
NH_4CuSO_3	--- 293 K ---	949,3	935,3	673,2	499,2
ND_4CuSO_3		949,8	—	672,3	498,6
NH_4CuSO_3	--- 7 K ---	949,1	933,9	677,9	502,3
ND_4CuSO_3		950,5	929,0	676,5	503,0

negativen Doppelschichten der Kupferatome und der Sulfitgruppen ihre Geometrie beibehalten, der Abstand zwischen diesen negativen Doppelschichten sich jedoch im ND_4CuSO_3 verringert. Die Ursache liegt in der stärkeren Wasserstoffbrückenbindung des ND_4^+ gegenüber dem NH_4^+ .

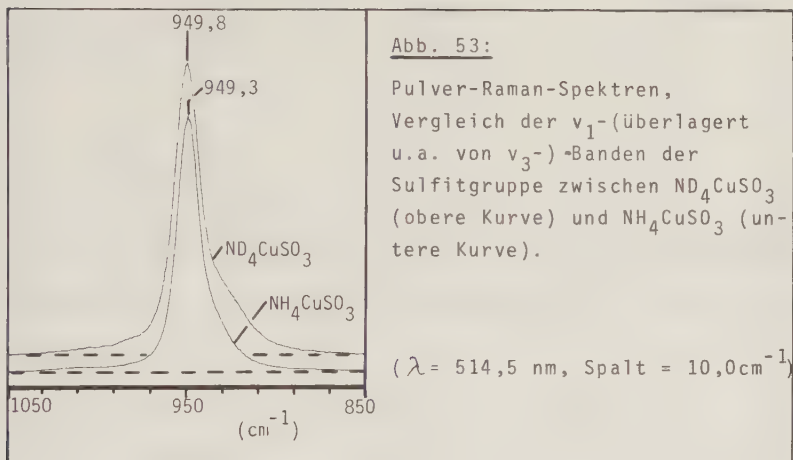
Wie erwartet finden sich daher auch bei den inneren Schwingungen der SO_3^{2-} -Gruppe Unterschiede zwischen der deuterierten und der protonierten Verbindung (vergl. Tab. 12, 13, Abb. 49.1, 49.2, 53, 55.1, 55.2, 57 und 58).

Tabelle 13: Vergleich der Sulfitschwingungen (IR) bei Raumtemperatur im NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 (vergl. Abb. 49.1 und 49.2).

	(cm ⁻¹)			
	ν_1	ν_3	ν_2	ν_4
NH_4CuSO_3	974	954	664	487
ND_4CuSO_3	970	943	664	482

Eine einfache Erklärung mit den unterschiedlichen Volumenaktivitäten der Schwingungen läßt sich nicht geben, da bei 7 K die volumenaktivste Bewegung, die symmetrische Valenzschwingung, beim ND_4CuSO_3 eine um $1,4 \text{ cm}^{-1}$ höhere Energie besitzt, während die symmetrische Deformation (die ebenfalls große Volumenänderungen hervorruft) um $1,0 \text{ cm}^{-1}$ tiefer liegt. Die große Halbwertsbreite bei Raumtemperatur im Raman-Spektrum und der große Unterschied von $4,9 \text{ cm}^{-1}$ zwischen der ν_{as} des ND_4CuSO_3 und NH_4CuSO_3 bei 7 K zeigen, daß die Wasserstoffbrückenbindung auch auf die Schwingungen des Sulfits

Einfluß ausübt.

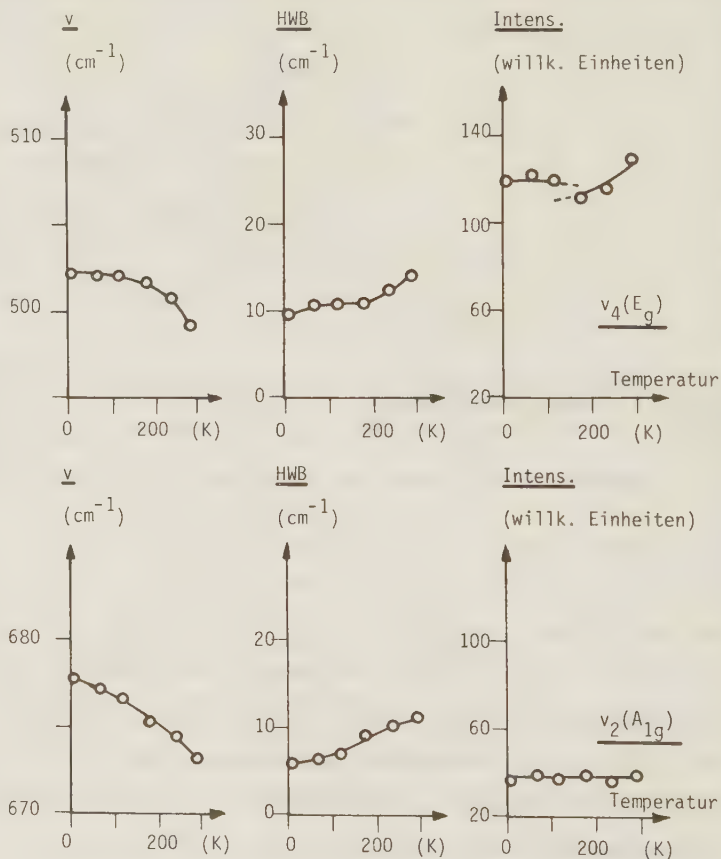


Die asymmetrische Valenzschwingung liegt umso höher, je stärker die Sulfitgruppe über das Schwefelatom kovalent gebunden ist und je weniger die Koordination über die Sauerstoffatome erfolgt⁹⁷⁾. Eine Frequenzerniedrigung im ND_4CuSO_3 gegenüber dem NH_4CuSO_3 zeigt an, daß die Sauerstoffatome stärker in das Wasserstoffbrückensystem einbezogen worden sind, wie dies auch an der Änderung der c-Gitterkonstanten und an den NH_4^+ - bzw. ND_4^+ -Schwingungen abzulesen war.

Als Korrelationsaufspaltung bei Raumtemperatur $K = (\nu_{\text{RE}} - \nu_{\text{IR}})$ findet man für das NH_4CuSO_3 (Werte für das ND_4CuSO_3 in Klammern):

ν_1 : $+25 \text{ cm}^{-1}$ ($+20 \text{ cm}^{-1}$), ν_3 : $+19 \text{ cm}^{-1}$ (-),

ν_2 : $+9 \text{ cm}^{-1}$ ($+8 \text{ cm}^{-1}$) und ν_4 : $+12 \text{ cm}^{-1}$ ($+17 \text{ cm}^{-1}$).

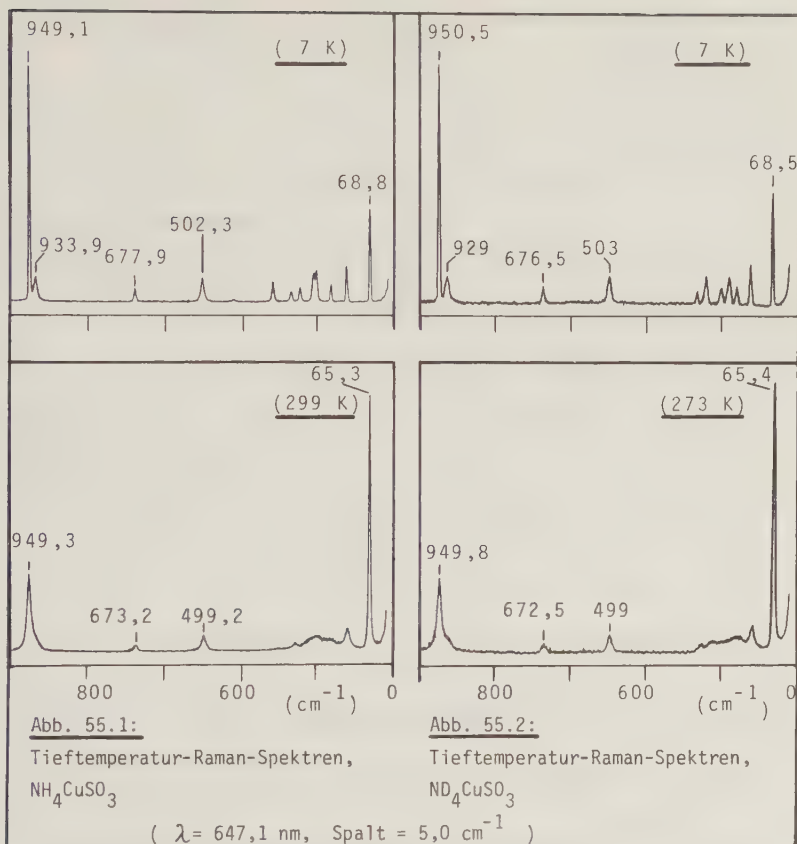


HWB = Halbwertsbreite

Intens. = Integrierte Intensität

Abb. 54: Frequenzen, Halbwertsbreiten und integrierte Intensitäten der Schwingungen $\nu_2(A_{1g})$ und $\nu_4(E_g)$ der Sulfitgruppe des NH_4CuSO_3

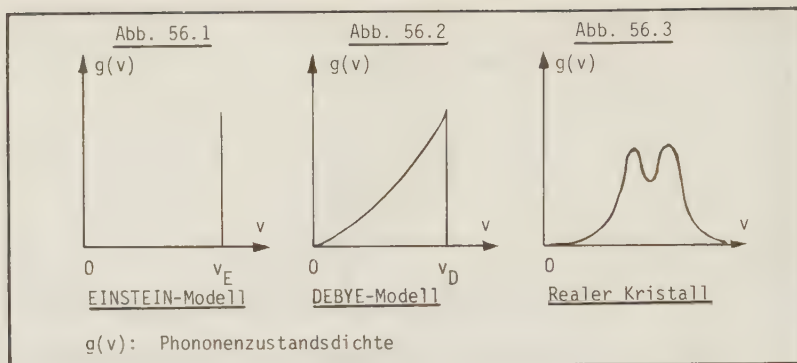
($\lambda = 488 \text{ nm}$, Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$, Spektren nicht abgebildet)



2.1.9.4. Gitterschwingungen

An den Veränderungen der inneren Schwingungen komplexer Anionen oder Kationen im Gitter gegenüber dem "freien Zustand" (in Lösung oder in der Gasphase) läßt sich ablesen, daß im Kristall Kräfte zwischen diesen Bausteinen wirken. In den Gitterschwingungen wird diese Wechselwirkung der einzelnen Bausteine sichtbar.

Betrachtet man einen Kristall als ein System ungekoppelter



Oszillatoren (EINSTEIN), so erhält man eine einzige scharfe Frequenz (Abb. 56.1). Legt man das Modell eines elastischen Kontinuums (DEBYE) zugrunde, so ergibt sich ein kontinuierliches Frequenzspektrum bis zu einer Abbruchfrequenz (Debye-Frequenz, Abb. 56.2). Eine Kombination beider Ansätze gibt annähernd die Situation in realen Kristallen wieder (Abb. 56.3).

Während akustische Schwingungen sich gut durch das Debye-Modell beschreiben lassen, zeigen optische (besonders innere) Schwingungen geringe Dispersion (Frequenz als Funktion des Wellenvektors) und damit Ähnlichkeit mit dem Einstein-schen Ansatz³⁶⁾. Gitterschwingungen besitzen große Anharmonizitäten und geringe Energieunterschiede. Sie liegen mit ihren Eigenschaften zwischen den akustischen und den inneren Schwingungen.

Wenn man die Näherung der diskreten Frequenzen (statt der Beschreibung über die Zustandsdichte) für die Gitterschwingungen benutzt und plausible Kraftkonstanten zwischen den Gitterbausteinen annimmt, lassen sich die Eigenschwingungen eines Kristallgitters grundsätzlich mit

der Wilsonschen FG-Matrix-Methode behandeln^{31,35,98,99,160}).

Im Fall des NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 verhinderten der große Rechenaufwand, die fehlenden Kraftkonstanten und die zu erwartenden Schwierigkeiten durch die ausgeprägte Anisotropie des Schichtengitters diesen Ansatz.

Als weitere Komplikation kommt die Störung der kristallographisch gefundenen Zentrosymmetrie hinzu, da Kupfer in zwei Isotopen vergleichbarer Menge auftritt: 69,09 % ^{63}Cu (62,92 AME) und 30,91 % ^{65}Cu (64,92 AME). In 72,8 % aller Elementarzellen bleibt die Symmetrie D_{3d} erhalten (je zwei ^{63}Cu oder ^{65}Cu befinden sich in einer Elementarzelle), bei 27,2 % wird die Symmetrie zu C_{3v} erniedrigt (je ein ^{63}Cu und ^{65}Cu in einer Elementarzelle).

IR-aktive Schwingungen sind stets von weitreichenden elektrischen Feldern begleitet²⁸). Wird die Zentrosymmetrie (und damit das "Alternativverbot") durch die statistische Verteilung der Kupferisotope im Kristall aufgehoben, so treten diese Wechselfelder auch bei den Raman-aktiven Schwingungen (die dann auch IR-aktiv sind) auf. Dies bringt eine zusätzliche Komplizierung der Raman- und IR-Spektren¹⁰⁰).

Da die Energie von Translationsschwingungen der reziproken Wurzel aus den Massen proportional ist, sollten sich Bewegungen der leichten Ammoniumionen von den Schwingungen der schwereren Kupferatome und Sulfitgruppen innerhalb der negativen Doppelschicht trennen lassen (s. Tab. 14).

Aufgrund des großen Massenunterschieds der Wasserstoffisotope müßten die Translationsschwingungen der Ammoniumionen

Tabelle 14: Einfluß der Isotopen bei Wasserstoff und Kupfer auf Translationsfrequenzen *).

	$\text{NH}_4^+ (1)$	$\text{ND}_4^+ (2)$	$^{63}\text{Cu} (1)$	$^{65}\text{Cu} (2)$
Masse (AME)	18,04	22,07	62,92	64,92
$\sqrt{\frac{1}{\text{Masse}}}$ (AME ^{-1/2})	0,2354	0,2129	0,1261	0,1241
$\frac{v_2}{v_1}$	1,000	0,904	1,000	0,984

anhand der deutlichen Energieverschiebung im Spektrum identifizierbar sein (vergl. Tab. 14).

Zwar zeigen die Raman-Spektren im Gitterschwingungsbereich schon bei Raumtemperatur charakteristische Unterschiede, jedoch verhindert die verwaschene Struktur (H-Bindungseffekte!) eine sichere Zuordnung.

Die größeren Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden im FIR-Spektrum bei Raumtemperatur lassen ebenfalls kaum Aussagen zu. Auch Messungen bei 103 K ergeben nur wenig verringerte Halbwertsbreiten (vergl. Abb. 61). Deutliche Unterschiede zwischen der deuterierten und protonierten Verbindung treten erst oberhalb 300 cm⁻¹ auf.

Verglichen mit den Aufnahmen bei Raumtemperatur zeigen dagegen die Raman-Spektren bei 7 K (vergl. Abb. 63.1, 63.2 und 64) scharfe, intensive Linien. Durch Interpolieren kann

*) Idealisierter Ansatz, da im Kristallgitter die unterschiedlichen Atome nicht unabhängig voneinander schwingen.

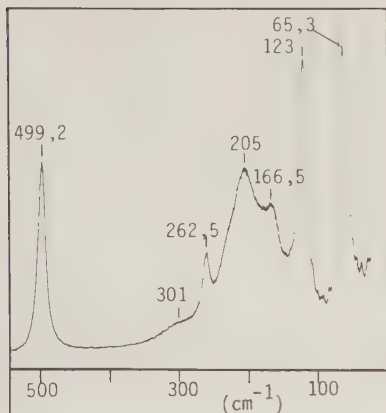


Abb. 57: Pulver-Raman-Spektrum
 NH_4CuSO_3
 ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $3,0 \text{ cm}^{-1}$)

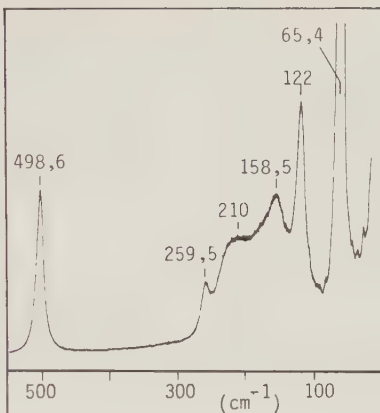


Abb. 58: Pulver-Raman-Spektrum
 ND_4CuSO_3
 ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $3,0 \text{ cm}^{-1}$)



Abb. 59:
 FIR-Spektrum, NH_4CuSO_3
 (Auflösung: $10,0 \text{ cm}^{-1}$)

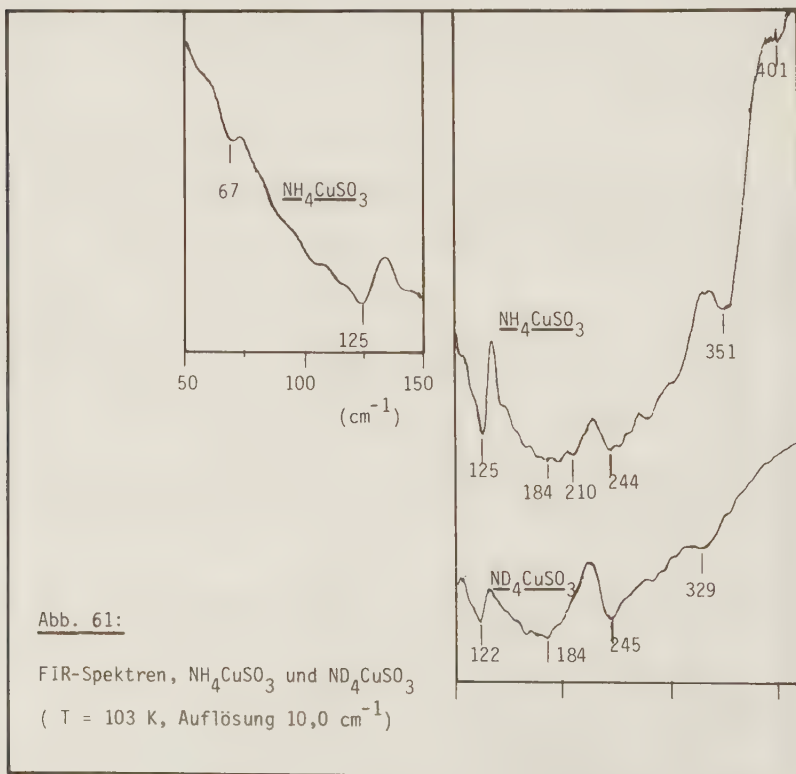


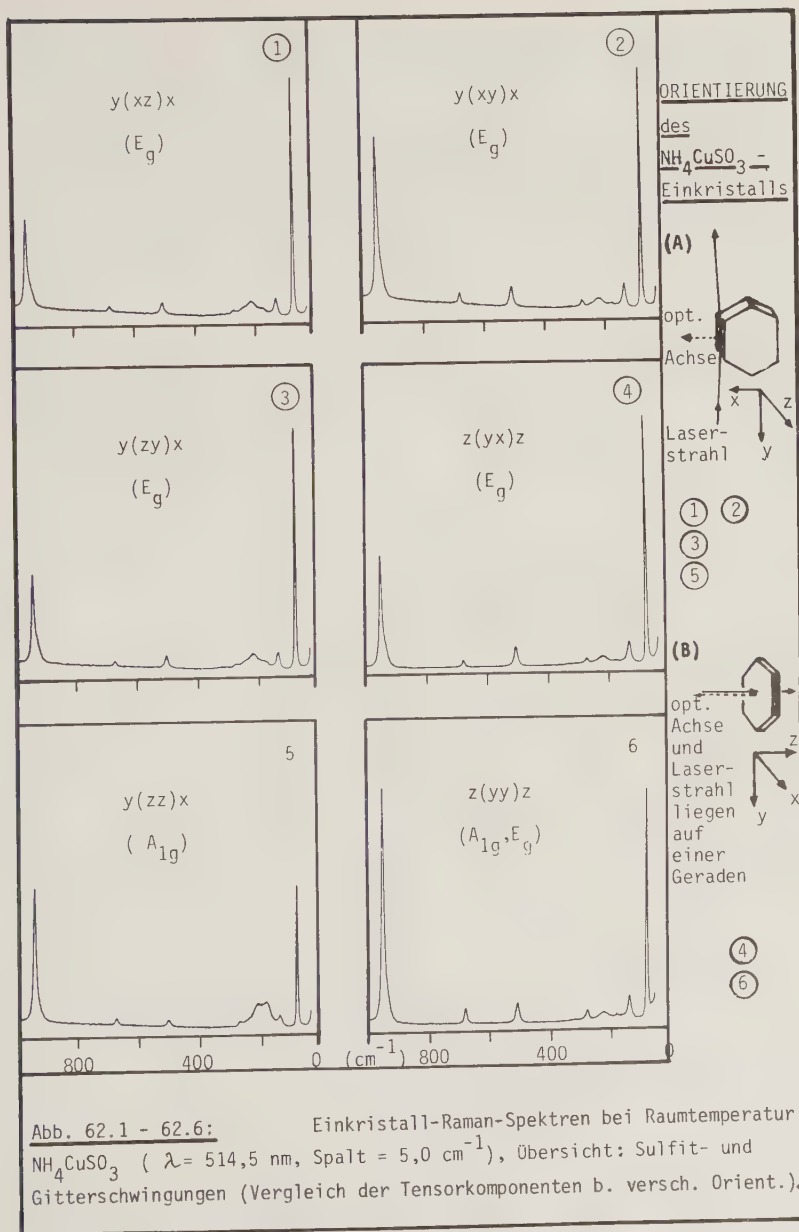
Abb. 60:
 FIR-Spektrum, ND_4CuSO_3
 (Auflösung: $10,0 \text{ cm}^{-1}$)

man die Lageänderungen der meisten Banden bis Raumtemperatur verfolgen (vergl. Abb. 63.3 und 63.4).

Gegenüber den 8 nach der Faktorgruppenanalyse (vergl. Abb. 21) erwarteten Raman-aktiven Schwingungen findet man im Bereich $\nu \leq 450 \text{ cm}^{-1}$ beim NH_4CuSO_3 14 Frequenzen, beim ND_4CuSO_3 10 Frequenzen.

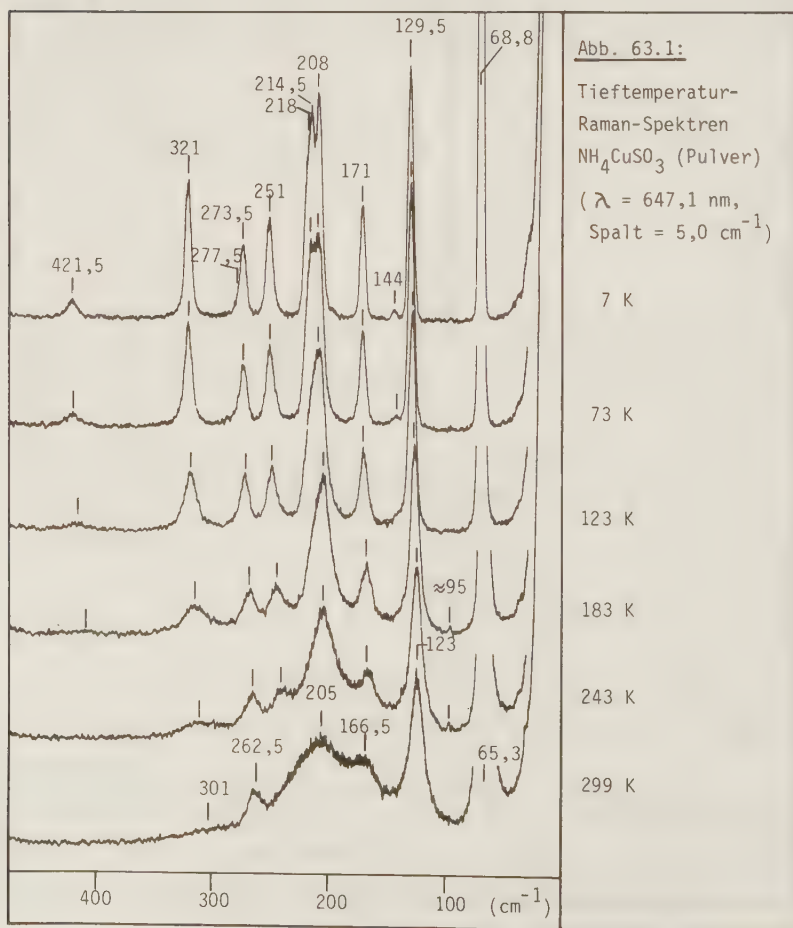
So besteht eine Diskrepanz einerseits zwischen der protonierten und der deuterierten Verbindung und andererseits zwischen der Theorie und beiden Spektren im Gitterschwingungsbereich.





2.1.9.4.1. Gitterschwingungen des NH_4CuSO_3

Mit Hilfe von Einkristallaufnahmen (vergl. Abb. 65) kann man versuchen, einzelne Banden zuzuordnen. Allerdings werden Schwingungen, an denen die Kupferatome teilnehmen, wegen Erniedrigung der D_{3d} -Symmetrie nach C_{3v} durch Isotopie, nicht



das erwartete Polarisationsverhalten zeigen.

Weitgehend sicher lassen sich die Schwingungen der Ammonium-
ionen zuordnen, wenn sie relativ unabhängig von den Kupfer-
und Sulfitionen erfolgen: die NH_4^+ -Libration (E_g) bei etwa
 301 cm^{-1} und die entartete Translationsschwingung parallel
zu den Schichten (205 cm^{-1} und 209 cm^{-1}). Bei der E_g -Trans-
lation der Ammoniumgruppe besteht ein Unterschied zwischen

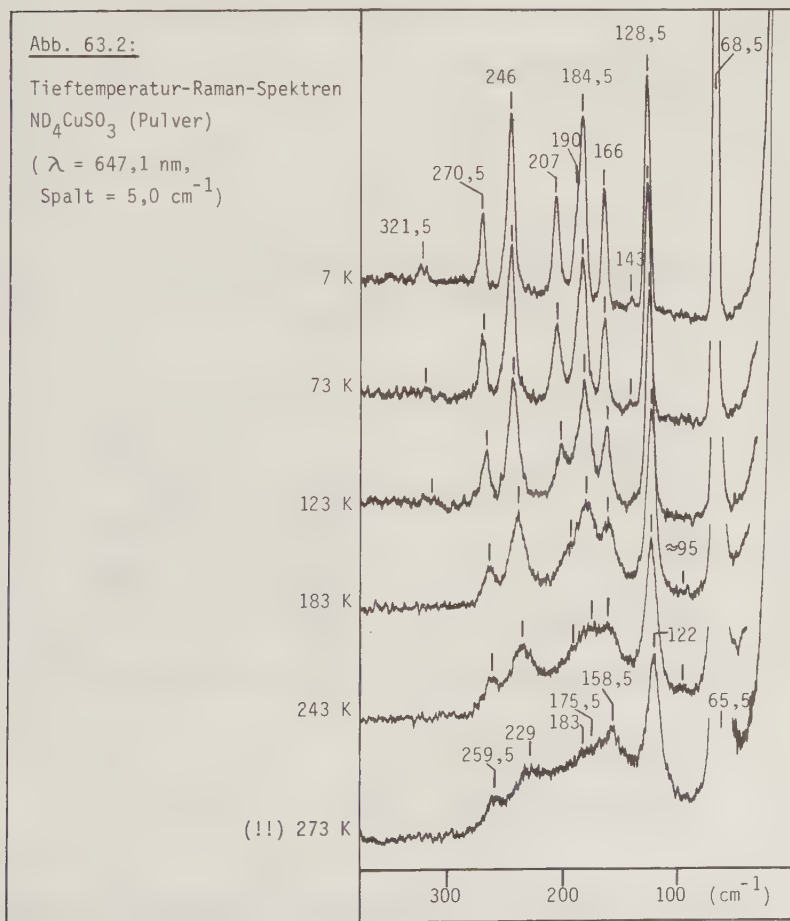
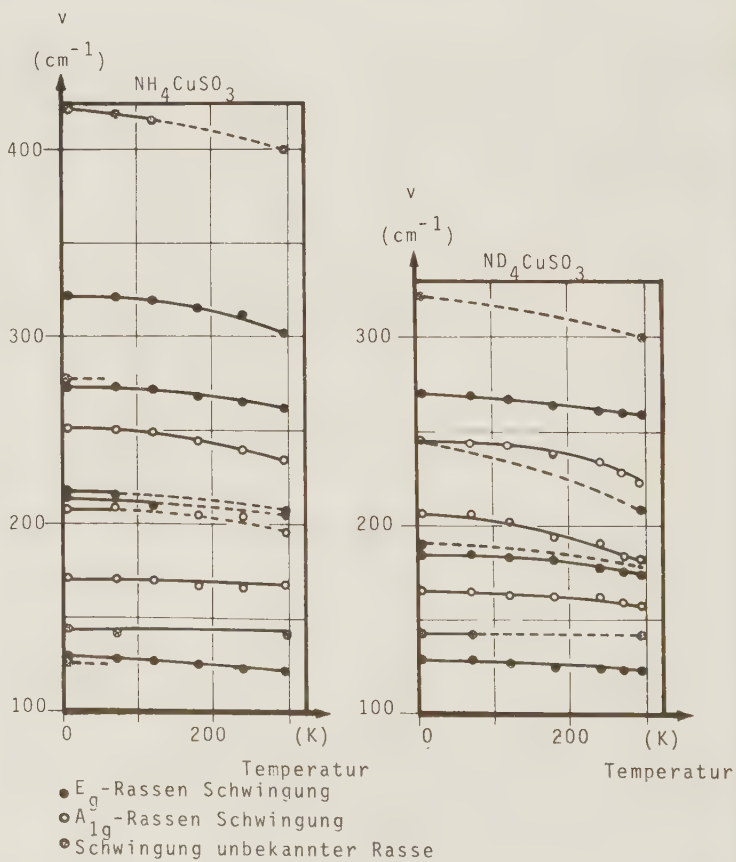
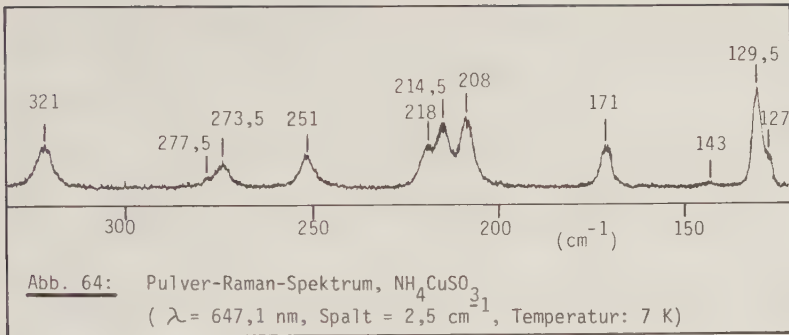


Abb. 63.3 (links, NH_4CuSO_3) und Abb. 63.4 (rechts, ND_4CuSO_3)

Frequenzgang der Raman-aktiven Gitterschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

(vergl. die Spektren der Abb. 63.1 und 63.2)

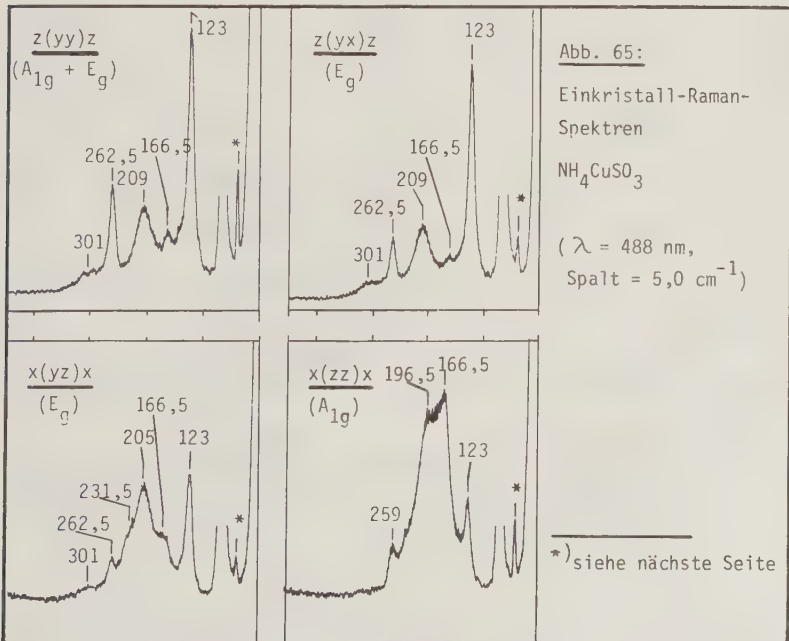




den c (bzw. -c) und den d (bzw. -d) Tensorelementen^{101,102,103};

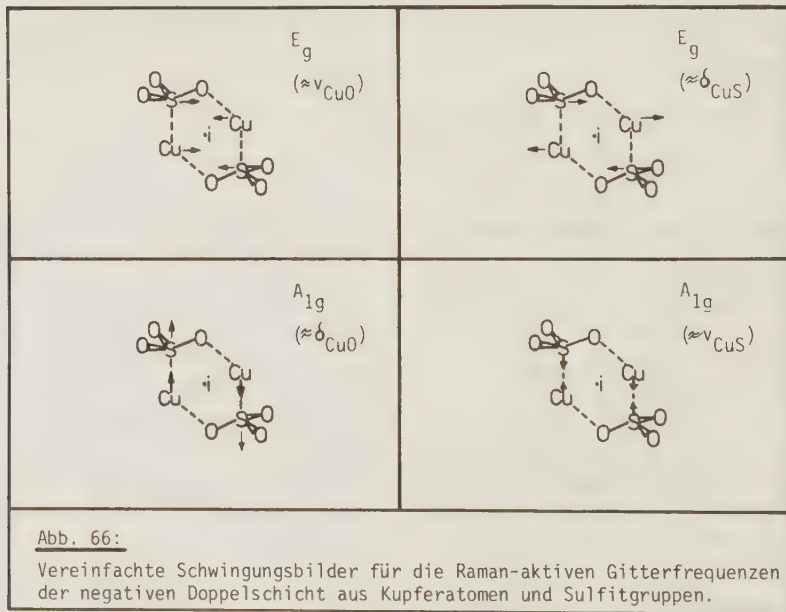
$$T(\alpha_{xx}, \alpha_{yy}) \cong 209 \text{ cm}^{-1} (\cong |c|)$$

$$T(\alpha_{xz}, \alpha_{yz}) \cong 205 \text{ cm}^{-1} (\cong |d|)$$



Die Bewegungen innerhalb der negativen Doppelschicht, die den Valenz- bzw. Deformationsschwingungen einer Bindung Cu-O und Cu-S entsprechen, werden gut durch das die Struktur erzeugende schiefe Hexagon beschrieben¹⁰⁶⁾.

Die " ν_{CuO} " bzw. " δ_{CuO} " Frequenz^{**)} entspricht der E_g - ($262,5 \text{ cm}^{-1}$) bzw. A_{1g} - ($231,5 \text{ cm}^{-1}$) -Auslenkung der Kupferatome und Sulfitgruppen in Phase. Schwingen die Kupferatome



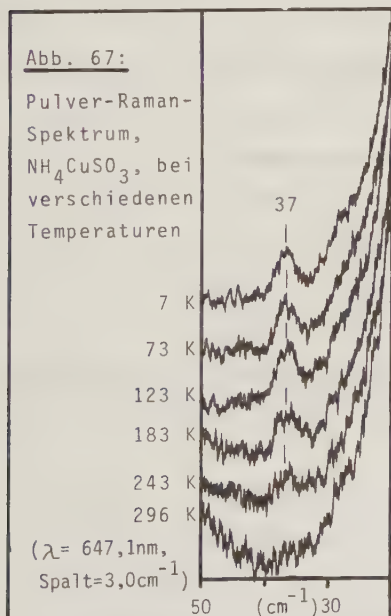
*) zu Abb. 65: Je nach Resonatoreinstellung des Lasers tritt bei der Emission $\lambda = 488,0 \text{ nm}$ eine zweite schwache Linie bei $\lambda = 488,9 \text{ nm}$ auf, die zu dicht bei der ersten Frequenz liegt, um vom Vormonochromator des Raman-Geräts (Cary 82) unterdrückt zu werden^{104,105)}.

**) Frequenzen hier auf Spektrum (bei RT) des NH_4CuSO_3 bezogen.

und Sulfitgruppen gegenphasig, so liegt die " ν_{CuS} " (A_{1g}) bei $196,5 \text{ cm}^{-1}$ (sehr große α_{zz} -Komponente!) und die " δ_{CuS} " (E_g) bei $123,0 \text{ cm}^{-1}$.

Ähnlich der " ν_{CuS} " besitzt die Bande bei $166,5 \text{ cm}^{-1}$ ein sehr großes α_{zz} -Element und sollte hauptsächlich der Bewegung der Ammoniumionen gegen die $\text{Cu}^+ \text{--} \text{SO}_3^{2-}$ -Schicht zuzuordnen sein.

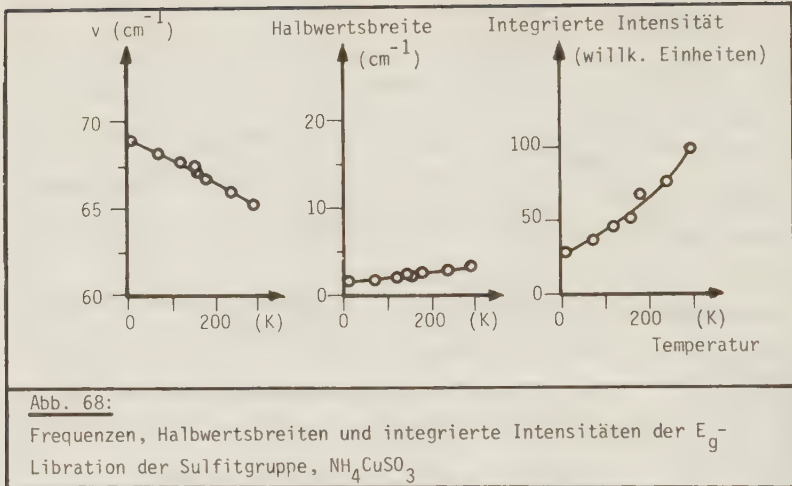
Die zusätzlichen Schultern in den Raman-Spektren (7 K) der " δ_{CuS} " (E_g , $129,5 \text{ cm}^{-1}$) bei 127 cm^{-1} und der " ν_{CuO} " (E_g , $273,5 \text{ cm}^{-1}$) bei $277,5 \text{ cm}^{-1}$ könnten (ähnlich wie bei den Translationen der Ammoniumgruppe) durch die Aufspaltung der



E_g -Rassen in $T_{xx,xy,yy}$ - und $T_{xz,yz}$ -Komponenten hervorgerufen worden sein. Nur bei den Banden bei $129,5 \text{ cm}^{-1}$ und 127 cm^{-1} findet man den Wellenzahlabstand ($2,5 \text{ cm}^{-1}$) und die Intensitätsverteilung gemäß der Isotopenverteilung des Kupfers (vergl. auch Tab. 14).

Die im Temperaturbereich von 7 bis 243 K lagekonstante schwache Bande bei 37 cm^{-1} (vergl. Abb. 67) kann von einer Bewegung sehr großer

Gruppen (z.B. der Schwingung ganzer negativer Doppelschichten gegen die positiven Doppelschichten) herrühren, aktiviert durch den Einfluß der Kupferisotope. Die intensivste Bande



im Gitterschwingungsbereich ($68,8 \text{ cm}^{-1}$ bei 7 K) entspricht der E_g -Libration der Sulfitgruppe¹⁰⁶). Diese Schwingung besitzt eine stark von der Temperatur abhängige Intensität (vergl. Abb. 68, 55.1 und 55.2) und einen relativ großen Frequenzgang mit der Temperatur¹⁰⁷).

2.1.9.4.2. Vergleich NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 Gitterschwingungen im Raman-Effekt

Da bei den Grundschrwingungen der Sulfitgruppe im "H"*) und im "D"*) deutlich unterschiedliche Frequenzen gefunden werden, erwartet man, daß sich die Sulfit-Librationen (E_g) ebenfalls deutlich unterscheiden. Doch findet man selbst

*) Nur für diesen Abschnitt soll gelten, daß NH_4CuSO_3 mit "H" und ND_4CuSO_3 mit "D" abgekürzt wird.

bei 7 K nur geringe Unterschiede ("H": $68,8 \text{ cm}^{-1}$, "D": $68,5 \text{ cm}^{-1}$). Bei Raumtemperatur sind beide Frequenzen innerhalb der Meßgenauigkeit gleich ("H": $65,3 \text{ cm}^{-1}$, "D": $65,4 \text{ cm}^{-1}$).

Durch Resonanz (Abstoßung!) zwischen " ν_{CuS} " (A_{1g} , "H": 208 cm^{-1} , "D": 207 cm^{-1}) und der Translation der Ammoniumgruppen in Richtung der c-Achse, T_{NH_4} (A_{1g} , 171 cm^{-1}) bzw. T_{ND_4} (A_{1g} , 166 cm^{-1}), wird das Isotopenverhältnis der Translationsschwingungen verfälscht (Wellenzahlangabe für $T = 7 \text{ K}$).

Da im "H" die Abstoßung größer als im "D" ist (geringerer Abstand der Frequenzen), liegt das Isotopenverhältnis der Translationsschwingungen mit $\frac{\nu_{\text{ND}_4}^T}{\nu_{\text{NH}_4}^T} = 0,97^*$ gegenüber dem theoretischen Wert 0,91 zu hoch.

Die " δ_{CuS} " (Verschiebung der beiden negativen Schichten der Doppelschicht gegeneinander, vergl. Abb. 66) liegt in der protonierten Verbindung ($129,5 \text{ cm}^{-1*}$) im Vergleich zu der deuterierten (128 cm^{-1*}) bei höheren Wellenzahlen. Im "D" ist im Vergleich zum "H" die Koordination der Sulfitgruppe über das Schwefelatom zum Kupferatom geschwächt, während die Sauerstoffatome stärker in das H-Brückensystem einbezogen werden. Als Folge davon sind die Schwingungen " ν_{CuO} " und " δ_{CuO} " im "D" gegenüber dem "H" energetisch abgesenkt (vergl. Tab. 15).

Da die schwache Bande bei 95 cm^{-1} sowohl bei der protonierten als auch bei der deuterierten Verbindung (bei den gleichen Temperaturen: 183 K und 243 K) auftritt, liegt ihre Herkunft in der $\text{Cu}^+ - \text{SO}_3^{2-}$ -Doppelschicht.

*) $T = 7 \text{ K}$

Tabelle 15: Zuordnung der wichtigsten Raman-Banden im Gitterschwingungsbereich $\nu \leq 450 \text{ cm}^{-1}$ (vergl. Abb. 63.1 - 63.4 und 65).

NH_4CuSO_3		ND_4CuSO_3		Rasse	Zuordnung
7 K	300 K	7 K	300 K		
421,5	400	321,5	300	(A_{2g})	Libration Ammonium (ν_6)
321	301	246	210	E_g	
273,5	262,5	270,5	259,5	E_g	" ν_{CuO} "
251	231,5	246	223	A_{1g}	" δ_{CuO} "
218	209	190	—	E_g	Translation Ammonium
214,5	205	184,5	174		
208	196,5	207	182	A_{1g}	" ν_{CuS} "
171	166,5	166,0	158,5	A_{1g}	Translation Ammonium
129,5	123	128,0	122	E_g	" δ_{CuS} "
68,8	65,3	68,5	65,4	E_g	Libration Sulfit
(cm^{-1})					

Die teilweise sprunghaften Änderungen der Frequenzen, der Halbwertsbreiten und der integrierten Intensitäten der inneren Schwingungen der Ammonium- bzw. Sulfitonen-Rassen lassen den Schluß zu, daß im Bereich um 150 K eine Phasenumwandlung (ähnlich den Ordnungs-Unordnungs-Übergängen bei den Ammoniumhalogeniden) stattfindet.

Sowohl im Spektrum des "H" als auch in dem des "D" erscheint unter 150 K hochfrequent eine schwache Bande ("D" $\approx 315 \text{ cm}^{-1}$, "H" $\approx 409 \text{ cm}^{-1}$), deren Halbwertsbreite rasch abnimmt. Ihr Auftauchen sollte mit den oben angesprochenen Änderungen in Beziehung stehen und läßt nach der Isotopenverschiebung den Schluß zu, daß es sich um die bei idealer Faktorgruppensymmetrie D_{3d} inaktive A_{2g} -Libration der Ammoniumgruppe handelt.

Die im "H" (7 K: 144 cm^{-1}) und im "D" (7 K: 143 cm^{-1}) noch erkennbare schwache Bande könnte die aus gleichen Gründen wie oben aktivierte A_{2g} -Libration der Sulfitgruppe sein. Dies könnte auch die A_{1g} -Komponente bei Raumtemperatur (259 cm^{-1}) im "H"-Einkristallspektrum $x(zz)x$ als ersten Oberton dieser Schwingung erklären.

Die Intensitäten entsprechender Schwingungen des "H" und des "D" (vergl. Abb. 63.1 und 63.2) sind annähernd gleich. Gut eignen sich als Vergleichsstandard bei 7 K die Banden bei $273,5 \text{ cm}^{-1}$ und $129,5 \text{ cm}^{-1}$ ("H") bzw. $270,5 \text{ cm}^{-1}$ und $128,5 \text{ cm}^{-1}$, die den Schwingungen " ν_{CuO} " (E_g) und " δ_{CuS} " (E_g) zukommen. Im "D" erkennt man, daß die " δ_{CuO} " (A_{1g}) bei 246 cm^{-1} gegenüber der entsprechenden Linie im "H" bei 251 cm^{-1} intensiver geworden ist. Die " δ_{CuO} " im "D" besitzt eine Intensität, die der Summe der Intensitäten der Banden bei 251 cm^{-1} (" δ_{CuO} ") und 321 cm^{-1} (NH_4^+ -Libration (E_g)) im "H" nahekommt. Daraus läßt sich ableiten, daß die ND_4^+ -Libration (E_g) mit der " δ_{CuO} " im "D" bei 7 K zufällig entartet ist und sich bei höheren Temperaturen der direkten Beobachtung durch zu große Halbwertsbreiten und Überlagerung mit benachbarten Banden entzieht.

2.1.9.5. Kombinations- und Oberschwingungen

2.1.9.5.1. Sulfitgruppe

Tabelle 16: Frequenzen der Sulfitgruppe im NH_4CuSO_3 .

(cm^{-1})			
ν_1	ν_3	ν_2	ν_4
949,5 (A_{1g})*)	935,5 (E_g)*)	673,0 (A_{1g})*)	499,0 (E_g)*)
974 (A_{2u})	954 (E_u)	664 (A_{2u})	487 (E_u)

*) Werte auf halbe Wellenzahlen gerundet.

Obwohl bisher in der Literatur über Prozesse 2. Ordnung für die Sulfitgruppe nichts berichtet wurde, sollte man aufgrund der sehr intensiven Raman- und IR-aktiven Grundschrwingungen charakteristische Kombinations- und Obertöne finden. Da die Unterschiede der Grundschrwingungen des Sulfits zwischen NH_4CuSO_3 und ND_4CuSO_3 nicht größer als 5 cm^{-1} sind, wurden nur die Frequenzen der protonierten Verbindung verwendet (vergl. Tab. 16). Die Abweichungen der Kombinations- und Oberschrwingungen von den theoretisch berechneten Werten, hervorgerufen durch Anharmonizität und Fermi-Resonanz, sind größer als die durch die obige Vereinfachung eingeführten Abweichungen (vergl. Tab. 17 und 18, Abb. 69-73).

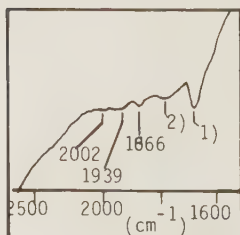


Abb. 69:

IR-Spektrum, NH_4CuSO_3 (Nujol-Suspension zwischen KBr-Scheiben, Raumtemperatur)

1) $\nu_2(E_u) - \text{NH}_4^+$: 1679 cm^{-1} ;

2) $\nu_4(A_{2u}) \cdot \nu_6(E_g) = E_u - \text{NH}_4^+$: 1777 cm^{-1}

Tabelle 17: Raman-aktive Kombinations- und Oberschwingungen
der Sulfitgruppe (vergl. Abb. 72 und 73).

Symmetrie	Herkunft	$\nu_{\text{ber}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{gef}}(\text{cm}^{-1})$
A_{1g}	$(\nu_1(A_{2u}))^2$	1948	2015 bis 1863 (breit)
E_g	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_3(E_u)$	1928	
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_3(E_u))^2$	1908	
A_{1g}	$(\nu_1(A_{1g}))^2$	1899	
E_g	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_3(E_g)$	1885	
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_3(E_g))^2$	1871	
A_{1g}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_2(A_{2u})$	1638	1635
A_{1g}	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_2(A_{1g})$	1622,5	1589
E_g	$\nu_2(A_{2u}) * \nu_3(E_u)$	1618	(breit)
E_g	$\nu_2(A_{1g}) * \nu_3(E_g)$	1608,5	-
E_g	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_4(E_u)$	1461	1419 (breit)
E_g	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_4(E_g)$	1448,5	
$A_{1g} + (A_{2g}) + E_g$	$\nu_3(E_u) * \nu_4(E_u)$	1441	
$A_{1g} + (A_{2g}) + E_g$	$\nu_3(E_g) * \nu_4(E_g)$	1434,5	
A_{1g}	$(\nu_2(A_{1g}))^2$	1346	1319*)
A_{1g}	$(\nu_2(A_{2u}))^2$	1328	1305*)
E_g	$\nu_2(A_{1g}) * \nu_4(E_g)$	1172	1165
E_g	$\nu_2(A_{2u}) * \nu_4(E_u)$	1151	1096
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_4(E_g))^2$	998	1005**)
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_4(E_u))^2$	974	968**)
A_{1g}	$\nu_2(A_{1g}) * \nu_{\text{CuO}}(A_{1g})$	905	910**)

*) α_{yy} und α_{xx} sehr groß (vergl. Abb. 26.1)

**) vergl. Kurvenanalyse, Abb. 51

(A_{2g}) : inaktiv

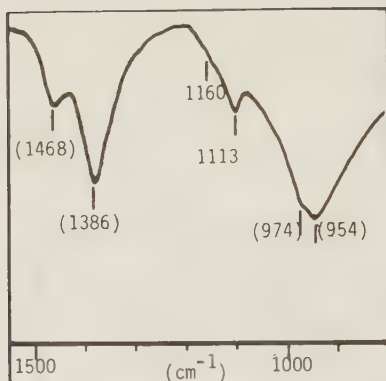


Abb. 70: IR-Spektrum, NH_4CuSO_3
(300 K, KBr-Preßling)

Grundschiwingungen:

NH_4^+ : ν_4, A_{2u} 1468 cm^{-1} , E_u 1386 cm^{-1}
 SO_3^{2-} : ν_1, A_{2u} 974 cm^{-1} , ν_3, E_u 954 cm^{-1}

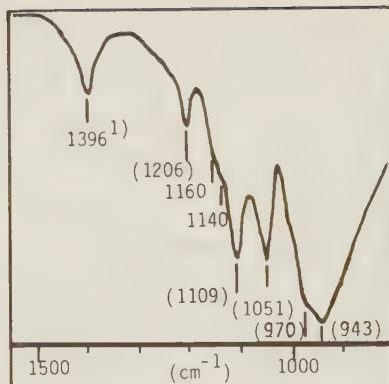


Abb. 71: IR-Spektrum, ND_4CuSO_3
(300 K, KBr-Preßling)

Grundschiwingungen:

ND_4^+ : ν_2, E_u 1206 cm^{-1}
 ν_4, A_{2u} 1109 cm^{-1} , E_u 1051 cm^{-1}
 SO_3^{2-} : ν_1, A_{2u} 970 cm^{-1} , ν_3, E_u 943 cm^{-1}

1) s. Tabelle 18!

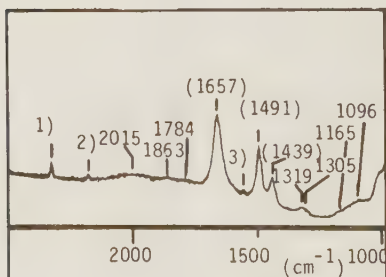


Abb. 72: Pulver-Raman-Spektrum,
 NH_4CuSO_3 (300 K, $\lambda = 488 \text{ nm}$,
Spalt = 10,0 cm^{-1})

1) 2328 cm^{-1} , N_2
 2) 2177 cm^{-1} , Neonlicht
 3) 1555 cm^{-1} , O_2
 NH_4^+ : 1784 cm^{-1} , $\nu_4(A_{1g}) \cdot \nu_6(E_g) = E_g$

Grundschiwingungen(NH_4^+): ν_2, E_g 1657 cm^{-1} ; ν_4, A_{1g} 1491 cm^{-1} , E_g 1439 cm^{-1}



Abb. 73:
Pulver-Raman-Spektrum, ND_4CuSO_3
(300 K, $\lambda = 647,1 \text{ nm}$,
Spalt = 25,0 cm^{-1})

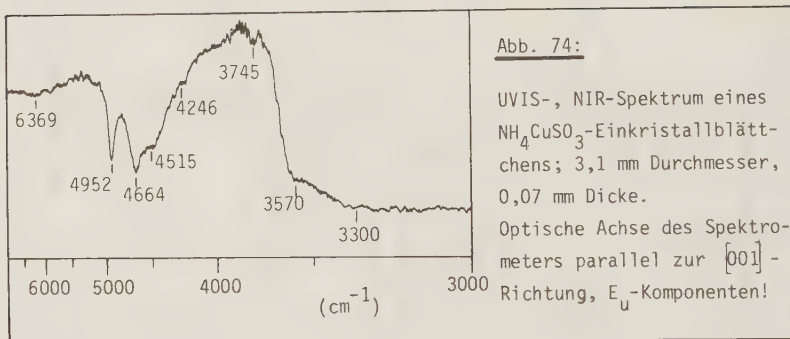
Tabelle 18: IR-aktive Kombinations- und Oberschwingungen
der Sulfitgruppe (vergl. Abb. 69, 70 und 71).

Symmetrie	Herkunft	$\nu_{\text{ber}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{gef}}(\text{cm}^{-1})$
A_{2u}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_1(A_{1g})$	1923,5	2002 Störungen durch 1939 Fermi- Resonanz 1866
E_u	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_3(E_g)$	1909,5	
E_u	$\nu_3(E_u) * \nu_1(A_{1g})$	1903,5	
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_3(E_u) * \nu_3(E_g)$	1889,5	
A_{2u}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_2(A_{1g})$	1647	--
E_u	$\nu_3(E_u) * \nu_2(A_{1g})$	1627	--
A_{2u}	$\nu_2(A_{2u}) * \nu_1(A_{1g})$	1613,5	--
E_u	$\nu_2(A_{2u}) * \nu_3(E_g)$	1599,5	--
E_u	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_4(E_g)$	1473	--
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_3(E_u) * \nu_4(E_g)$	1453	--
E_u	$\nu_4(E_u) * \nu_1(A_{1g})$	1430,5	--
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_4(E_u) * \nu_3(E_g)$	1422,5	1396 (sehr stark)*)
A_{2u}	$\nu_2(A_{2u}) * \nu_2(A_{1g})$	1337	--
E_u	$\nu_2(A_{2u}) * \nu_4(E_g)$	1163	≈ 1160 ?
E_u	$\nu_4(E_u) * \nu_2(A_{1g})$	1160	≈ 1140 ?
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_4(E_u) * \nu_4(E_g)$	986	--

*) Kann von partiell protonierten ND_4^+ herrühren.

(A_{1u}) : inaktiv

2.1.9.5.2. NH₄⁺-Gruppe



Die sehr intensiven Valenzschwingungen der Ammoniumgruppe lassen zahlreiche Ober- und Kombinationsschwingungen erwarten.

Im Raman-Effekt finden sich bei 3513 cm⁻¹ (entspricht im ND₄CuSO₃ der Bande bei 2560 cm⁻¹, vergl. Abb. 40.1, 40.2, 41, 44.1, 44.2 und 76), ≈ 3600 cm⁻¹ und ≈ 3850 cm⁻¹ Banden, deren Herkunft noch unklar ist. Die Obertöne der Valenzschwingungen und die Kombinationstöne aus Valenz- und Deformationsschwingungen sind in den Raman-Spektren wiederzufinden (vergl. Abb. 75 und Tab. 19).

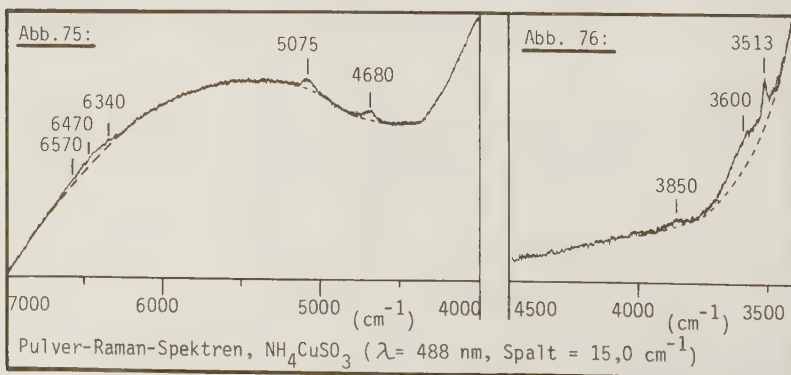


Tabelle 19: Raman-aktive Kombinations- und Oberschwingungen
des NH_4^+ , $\nu > 4000 \text{ cm}^{-1}$ (vergl. Abb. 75 und 76).

Symmetrie	Herkunft	$\nu_{\text{ber}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{gef}}(\text{cm}^{-1})$
A_{1g}	$(\nu_3(A_{2u}))^2$	6582	(6570) <u>6470</u> 6340
A_{1g}	$(\nu_3(A_{1g}))^2$	6564	
A_{1g}	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_1(A_{2u})$	6356	
A_{1g}	$\nu_3(A_{1g}) * \nu_1(A_{1g})$	6285	
E_g	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_3(E_u)$	6227	
E_g	$\nu_3(A_{1g}) * \nu_3(E_g)$	6213	
A_{1g}	$(\nu_1(A_{2u}))^2$	6130	-
A_{1g}	$(\nu_1(A_{1g}))^2$	6006	-
E_g	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_3(E_u)$	6001	-
E_g	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_3(E_g)$	5934	-
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_3(E_u))^2$	5872	-
$A_{1g} + E_g$	$(\nu_3(E_g))^2$	5862	-
E_g	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_2(E_u)$	4970	5075 ?
E_g	$\nu_3(A_{1g}) * \nu_2(E_g)$	4939	
A_{1g}	$\nu_3(A_{1g}) * \nu_4(A_{1g})$	4773	4680
A_{1g}	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_4(A_{2u})$	4759	
E_g	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_2(E_u)$	4744	
E_g	$\nu_3(A_{1g}) * \nu_4(E_g)$	4721	
E_g	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_4(E_u)$	4677	
E_g	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_2(E_g)$	4660	
$A_{1g} + (A_{2g}) + E_g$	$\nu_3(E_u) * \nu_2(E_u)$	4615	
$A_{1g} + (A_{2g}) + E_g$	$\nu_3(E_g) * \nu_2(E_g)$	4588	
A_{1g}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_4(A_{2u})$	4533	
A_{1g}	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_4(A_{1g})$	4494	-
E_g	$\nu_1(A_u) * \nu_4(E_u)$	4451	-
E_g	$\nu_1(A_{1g}) * \nu_4(E_g)$	4442	-
E_g	$\nu_3(E_g) * \nu_4(A_{1g})$	4422	-
E_g	$\nu_3(E_u) * \nu_4(A_{2u})$	4404	-
$A_{1g} + (A_{2g}) + E_g$	$\nu_3(E_g) * \nu_4(E_g)$	4370	-
$A_{1g} + (A_{2g}) + E_g$	$\nu_3(E_u) * \nu_4(E_u)$	4320	-

(A_{2g}) : inaktiv

Tabelle 20: IR-aktive Kombinations- und Oberschwingungen
der NH_4^+ -Gruppe, $\nu > 4000 \text{ cm}^{-1}$ (vergl. Abb. 74).

Symmetrie	Herkunft	$\nu_{\text{ber}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{gef}}(\text{cm}^{-1})$
A_{2u}	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_3(A_{1g})$	6573	6369 bis 5882 (sehr breit)
A_{2u}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_3(A_{1g})$	6347	
A_{2u}	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_1(A_{1g})$	6294	
E_u	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_3(E_g)$	6222	
E_u	$\nu_3(E_u) * \nu_3(A_{1g})$	6218	
A_{2u}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_1(A_{1g})$	6068	
E_u	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_3(E_g)$	5996	
$A_{2u} + (A_{1u}) + F_u$	$\nu_3(E_u) * \nu_1(A_{1g})$	5939	
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_3(E_u) * \nu_3(E_g)$	5867	
E_u	$\nu_2(E_u) * \nu_3(A_{1g})$	4961	4952
E_u	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_2(E_g)$	4948	
A_{2u}	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_4(A_{1g})$	4782	-
A_{2u}	$\nu_4(A_{2u}) * \nu_3(A_{1g})$	4750	-
E_u	$\nu_3(A_{2u}) * \nu_4(E_g)$	4730	-
E_u	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_2(E_g)$	4722	4664
E_u	$\nu_2(E_u) * \nu_1(A_{1g})$	4682	
E_u	$\nu_4(E_u) * \nu_3(A_{1g})$	4668	
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_2(E_u) * \nu_3(E_g)$	4610	-
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_3(E_u) * \nu_2(E_g)$	4593	-
A_{2u}	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_4(A_{1g})$	4556	-
E_u	$\nu_1(A_{2u}) * \nu_4(E_g)$	4504	4515
A_{2u}	$\nu_4(A_{2u}) * \nu_1(A_{1g})$	4471	
E_u	$\nu_3(E_u) * \nu_4(A_{1g})$	4427	-
E_u	$\nu_4(A_{2u}) * \nu_3(E_g)$	4399	-
E_u	$\nu_4(E_u) * \nu_1(A_{1g})$	4389	-
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_3(E_u) * \nu_4(E_g)$	4375	4246
$A_{2u} + (A_{1u}) + E_u$	$\nu_4(E_u) * \nu_3(E_g)$	4315	

(A_{1u}) : inaktiv

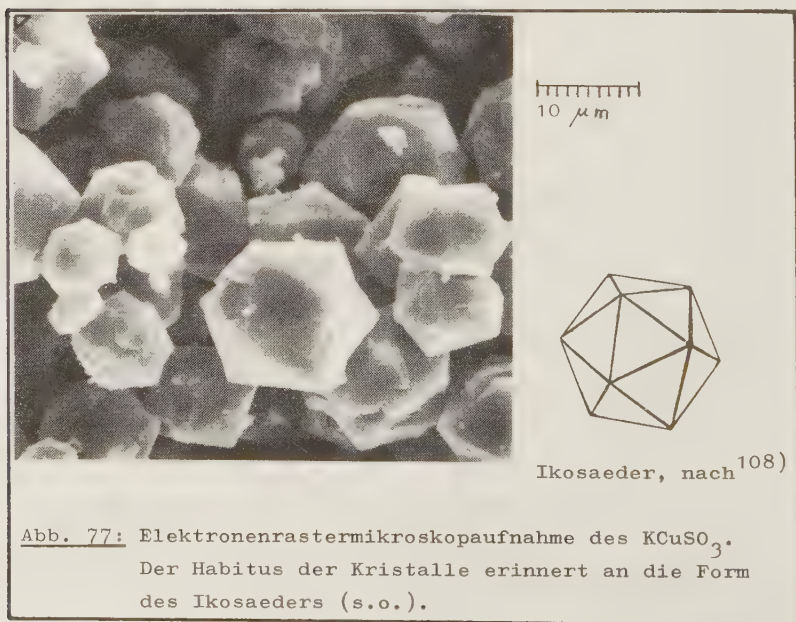
Bei der Kristallorientierung des NH_4CuSO_3 und der unpolarisierten Strahlung des UV-, NIR-Spektrometers (vergl. Abb. 74) sollten nur E_u -Schwingungen zu starken Absorptionsbanden führen. Die Zuordnungen in Tabelle 20 verglichen mit den Ergebnissen des Remissionsspektrums (vergl. Abb. 106 und Tab. 27) bestätigen dies.

2.2. KCuSO₃

2.2.1. Struktur des KCuSO₃

Zu Ammoniumsalzen mit starken bis mittleren H-Brückenbindungen existieren in der Regel keine isotypen Kaliumsalze. So entsteht auch das dem NH_4CuSO_3 vermutlich isotype Kaliumsalz nur in einem sehr engen Temperatur- und Konzentrationsbereich. Alle Versuche, Einkristalle in geeigneter Größe für die Röntgenstrukturuntersuchung zu erhalten, schlugen fehl. Die Morphologie der feinkristallinen Substanz (s. Abb. 77) gleicht nur entfernt der des NH_4CuSO_3 . Die Größe der Kristalle liegt zwischen 0,01 und 0,02 mm.

Aus diesem Grunde konnten nur aus Guinieraufnahmen die

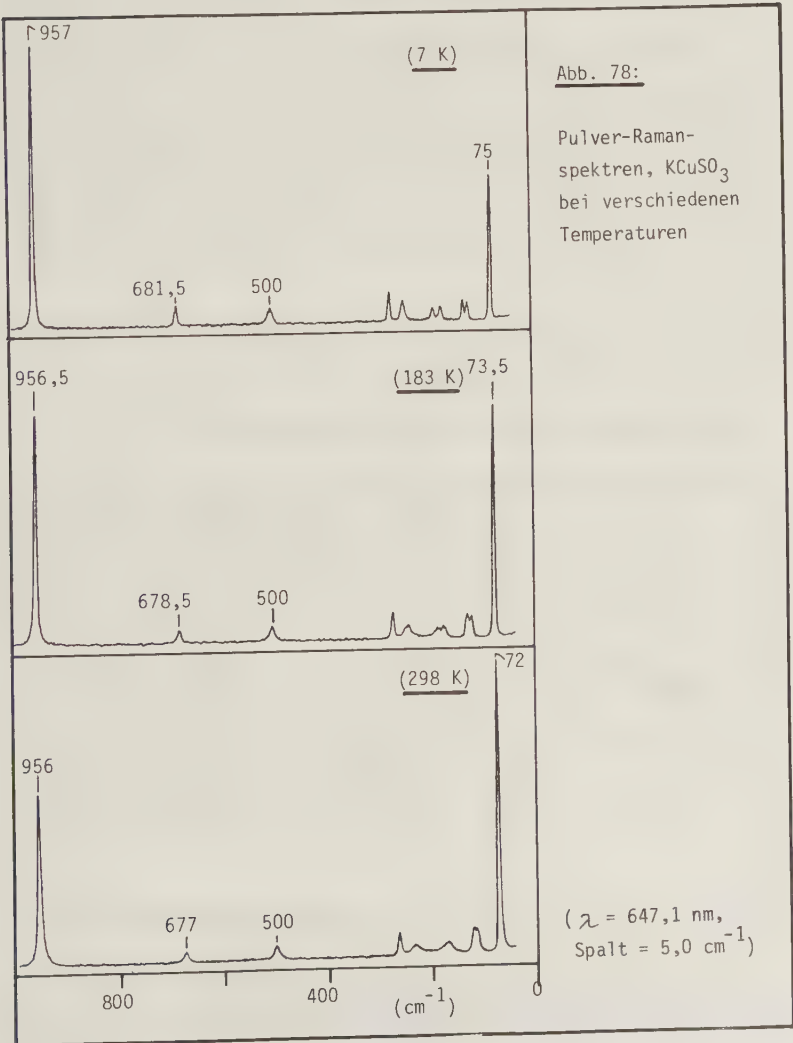


Abmessungen der Elementarzelle bestimmt werden (vergl.

Anhang S. 162):

$Z = 6$, trigonale Aufstellung

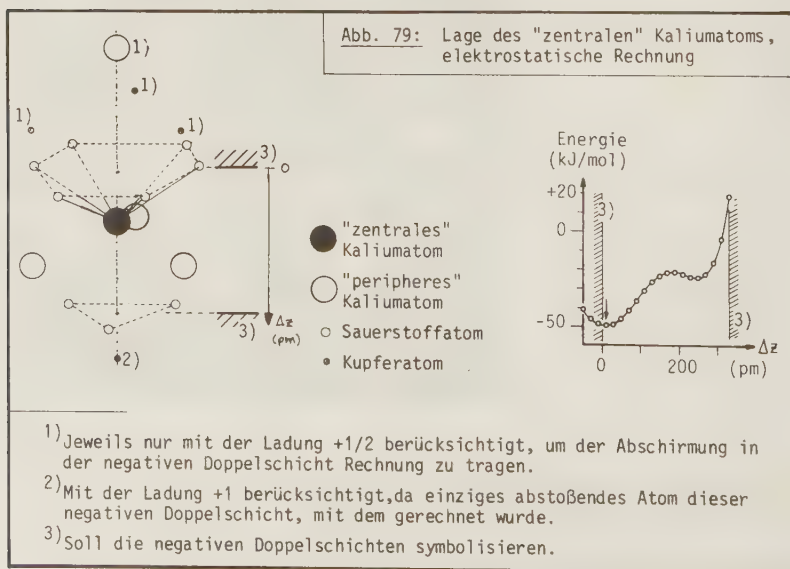
$a = 539,13 \pm 0,10 \text{ pm}$ $c = 2168,3 \pm 0,40 \text{ pm}$



Die a-Gitterkonstante verkleinert sich nur um etwa 4 pm ($< 1\%$), die $\text{Cu}^+-\text{SO}_3^{2-}$ -Doppelschicht bleibt in x- und y-Richtung nahezu unverändert. Der Wert der c-Gitterkonstanten ist dagegen um etwa 150 pm ($\approx 7\%$) kleiner als in den entsprechenden Ammoniumsalzen. Die Spektren des KCuSO_3 sind damit in Übereinstimmung, sie zeigen deutlich die Verwandtschaft zum NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 (vergl. Abb. 78, 55.1 und 55.2). Es erscheint daher vernünftig, die negativ geladene Doppelschicht unverändert zu lassen und anzunehmen, daß die Veränderungen der c-Gitterkonstanten durch unterschiedliche Lage der Kationen zwischen den Schichten verursacht werden.

Um die wahrscheinlichste Lage des Kaliumatoms zu finden, hat man die folgenden Überlegungen zu berücksichtigen:

1. Da Kalium meist eine höhere Koordinationszahl als die

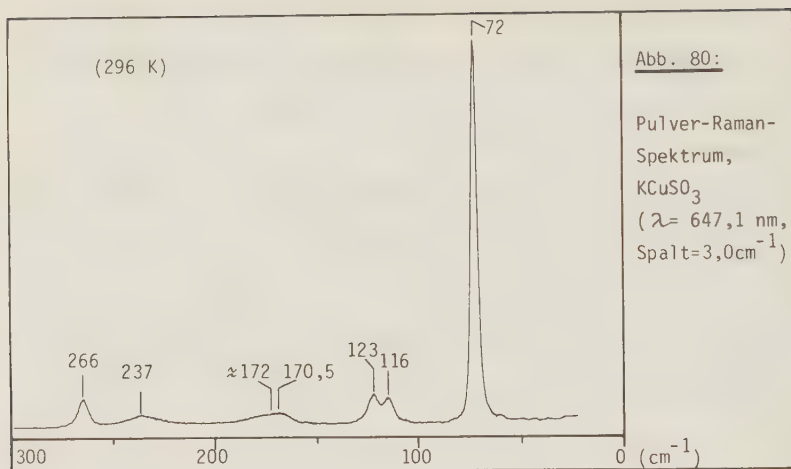


Ammoniumgruppe bevorzugt, sollte das Kaliumatom so zwischen den Schichten liegen, daß es 9 Sauerstoffe als Nachbarn im Abstand von 287,3 pm hätte, es wäre $\Delta z^*) = 97,9$ pm.

2. Berechnet man die elektrostatische Energie entsprechend Abb. 79, so findet man das Minimum bei $\Delta z = 10$ pm.
3. Man erhält für $\Delta z = 86,2$ pm, wenn man das gleiche Abstandsverhältnis Sauerstoffatome zu Kaliumatom, entsprechend wie im NH_4CuSO_3 (hier Sauerstoffatome zu Ammoniumgruppe), ansetzt.

Der Unterschied zwischen den Werten um 90 pm (s. 1. und 3.) und denen von ca. 10 pm (s. Abb. 79 und 2.) für Δz kommt dadurch zustande, daß das elektrostatische Modell nur einen sehr kleinen Strukturausschnitt und nur die Ladungsschwerpunkte (punktförmig) berücksichtigt, die räumliche Orientierung und Ausdehnung der Aufenthaltsräume elektrischer Ladung (Orbitale) nicht erfaßt. Wäre $\Delta z = 0$ pm (Kaliumatome in der Ebene der Sauerstoffatome), so entstünde innerhalb der Kationendoppelschicht eine unbesetzte Schicht von etwa 30 pm Dicke. Der wahrscheinlichste Wert für den Abstand der Kaliumatome von der nächsten Ebene von Sauerstoffatomen kann mit $\Delta z = (70 \pm 30)$ pm abgeschätzt werden.

*) Δz ist die Differenz der z-Parameter der Sauerstoffatome und der Kaliumatome bei trigonaler Aufstellung.



2.2.2. Spektrendiskussion KCuSO_3

Mit der Verkleinerung der c-Gitterkonstante ist eine Verstärkung der Kation-Anion-Wechselwirkung verknüpft, die sich in einer Erhöhung der Librationsfrequenz der Sulfitgruppe äußert. Die Schwingungen innerhalb der Doppelschicht sollten denen im NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 entsprechen (vergl. Tab. 21 - Bezeichnung der Schwingungen analog -, Abb. 81 und 82).

Da die schwachen Banden bei Raumtemperatur im Pulver-Raman-Spektrum bei $\approx 416 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 319 \text{ cm}^{-1}$ (vergl. Abb. 81) mit Erniedrigung der Temperatur verschwinden, sollten sie von 2-Phononenprozessen stammen.

Ähnlich wie bei der NH_4^+ -Verbindung zeigt sich beim KCuSO_3 im FIR, daß die CuO-Schwingungen relativ unabhängig von den übrigen Gitterfrequenzen sind, während die CuS-Schwingungen

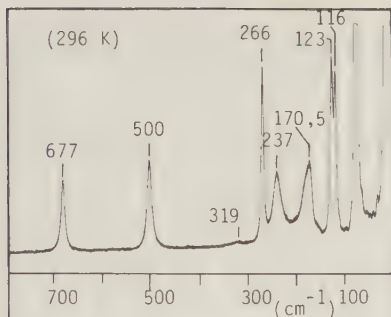
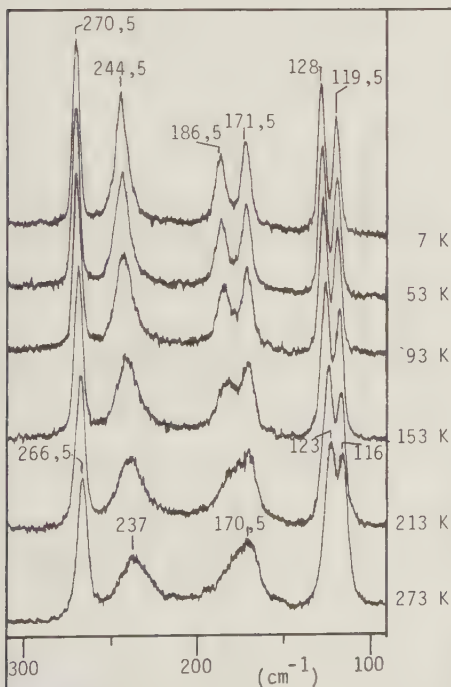


Abb. 81:

Raman-Pulver-Spektrum, KCuSO_3
($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $3,0 \text{ cm}^{-1}$)

kaum von den Translations-
schwingungen des Kaliums zu
trennen sind (s. Abb. 83).

Bei den inneren Schwingungen
der Sulfitgruppe fällt gegen-
über den Ammoniumsalzen auf,
daß im Raman-Effekt die ν_{as}
selbst bei tiefen Temperatu-
ren nicht getrennt von der
 ν_{s} zu beobachten ist.



- E_g -Rassen Schwingung
- A_{1g} -Rassen Schwingung

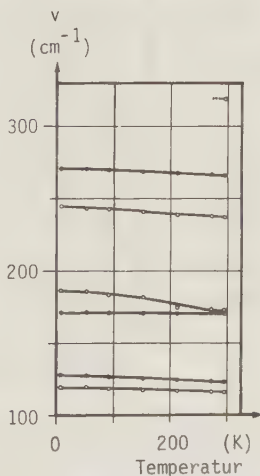
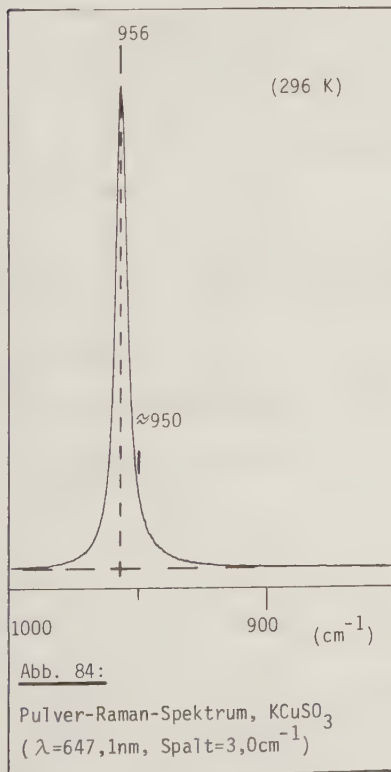
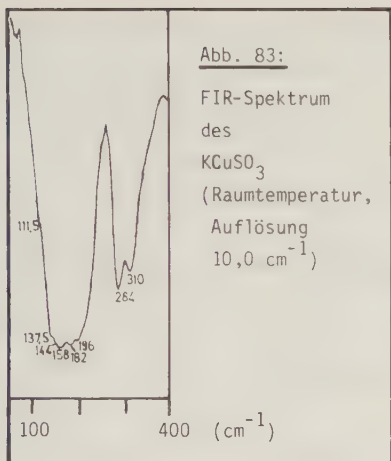


Abb. 82: Pulver-Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, KCuSO_3
($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$) und Frequenzgang der Gitter-
schwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 21: Zuordnung der Banden des KCuSO_3 im Gitterschwingungsbereich $100 \text{ cm}^{-1} < \nu < 450 \text{ cm}^{-1}$, Pulver-Raman- und FIR-Spektren (in Klammern jeweils der Wert für $\nu_{\text{KCuSO}_3} - \nu_{\text{NH}_4\text{CuSO}_3} / \nu_{\text{KCuSO}_3} - \nu_{\text{ND}_4\text{CuSO}_3}$).

Raman-Effekt		Rasse	Zuordnung	Rasse	FIR
T = 7 K	T = 296 K				T = 296 K
270,5 (-3,0/0,0)	266,0 (+1,5/+6,5)	E_g	" ν_{CuO} "	E_u	310
244,5 (-6,5/-1,5)	237,0 (+5,5/+14)	A_{1g}	" δ_{CuO} "	A_{2u}	284
171,5 ($\approx -44,5 / \approx -16$)	170,5 ($\approx -36,5 / \approx -5,5$)	E_g	Translation Kalium	E_u	$\approx 158/144$
119,5 ($\approx -51,5 / \approx -46,5$)	116,0 ($\approx -47 / \approx -42,5$)	A_{1g}		A_{2u}	111,5
186,5 (-21,5/ -20,5)	172 ($\approx -24 / \approx -10$)	A_{1g}	" ν_{CuS} "	A_{2u}	182/196
128,0 (-1,5/-0,5)	123 (0,0/+1,0)	E_g	" δ_{CuS} "	E_u	137,5
(cm ⁻¹)					(cm ⁻¹)



Die asymmetrische Valenzschwingung ist nur ganz schwach als leichte niederfrequente Verbreiterung des Fußes der symmetrischen Valenzschwingung zu erkennen und dürfte bei $950 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ liegen (vergl. Abb. 84). Das Temperaturverhalten der Schwingungen der Sulfitgruppe unterscheidet sich gegenüber der NH_4^+ - bzw. ND_4^+ -Verbindung im Raman-Effekt nur im höheren Temperaturbereich ($200 - 300 \text{ K}$): hier nehmen die Halbwertsbreiten wegen der fehlenden H-Brücken weniger rasch zu (vergl. Abb. 85 und 52).

Für das KCuSO_3 sind sämtliche Kenngrößen der Raman-Banden von ν_s/ν_{as} monotone und monoton differenzierbare Funktionen der Temperatur. Im Gegensatz zu den Ammoniumverbindungen treten demnach vermutlich keine Phasenübergänge im untersuchten Temperaturbereich auf.

Dies bestätigt die Annahme, daß es sich im NH_4CuSO_3 bzw. im ND_4CuSO_3 bei den vermuteten Phasenumwandlungen um Ordnungs-Unordnungs-Übergänge handelt, die im wesentlichen durch Orientierungsänderungen der Ammoniumgruppen verursacht werden.

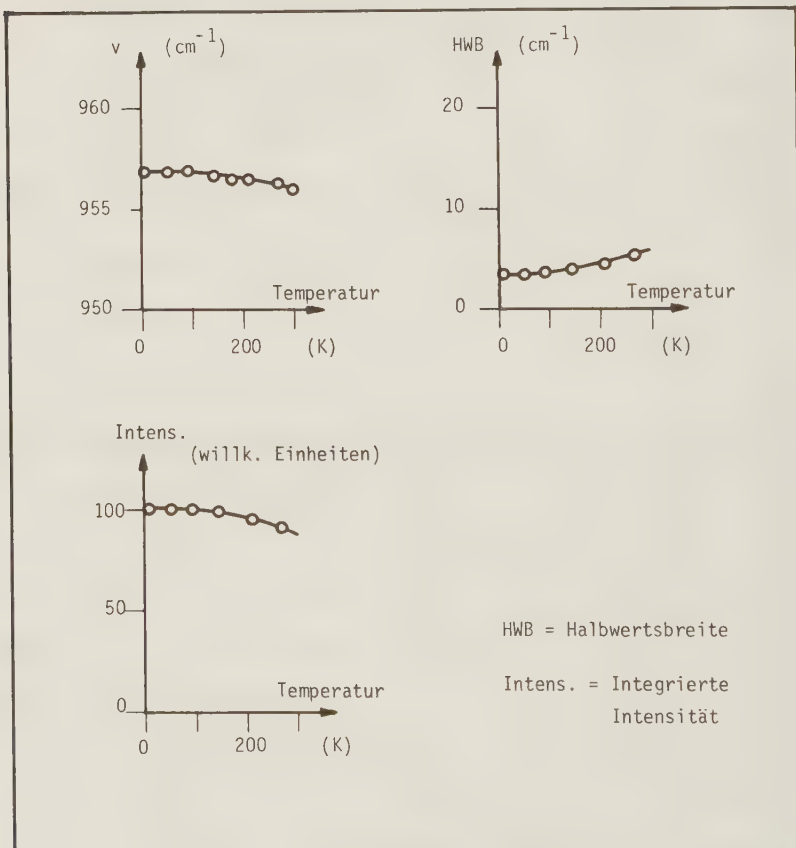


Abb. 85:

Frequenzen, Halbwertsbreiten und integrierte Intensitäten der Schwingungen $v_1 + v_3$ der Sulfitgruppe des KCuSO_3

3. Na₂SO₃

3.1. Struktur des Na₂SO₃

Die a-Gitterkonstante des Na₂SO₃ (vergl. Tab. 22) ist mit 545,87 pm nur um 0,6 % größer als die des NH₄CuSO₃ (bei trigonaler Aufstellung, vergl. Abschnitt 2.1.3.). Die Schwefelatome liegen wieder auf $\frac{1}{3}$ ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, z), in der Lage der Sauerstoffatome der Sulfitgruppe unterscheiden sich jedoch die beiden Strukturen.

Im NH₄CuSO₃ liegen die Sauerstoffatome auf Spiegelebenen, die sich in der dreizähligen Achse schneiden, im Na₂SO₃ sind die Sulfitgruppen um ca. 14° so um die dreizählige Achse gedreht, daß die Sauerstoffatome aus den (110)-Ebenen - die den Spiegelebenen im NH₄CuSO₃ entsprechen - herauswandern (vergl. Abb. 86).

Tabelle 22: Struktur des Na₂SO₃^{109,110)}

Raumgruppe: $P\bar{3} = C_{3i}^1$, 2 Formeleinheiten

Dimension der Elementarzelle: a = 545,87 $\pm$ 0,05 pm
b = 617,92 $\pm$ 0,23 pm

Atome	Lage	Lage-symmetrie
6 O	6(g): $\frac{1}{3}(x, y, 7)$; $\frac{1}{3}(y, y-x, \bar{z})$ $\frac{1}{3}(y-x, \bar{x}, z)$	1 - C ₁
1 Na ₍₁₎	1(a): (0,0,0)	$\bar{3} - c_{3i}(s_6)$
1 Na ₍₂₎	1(b): $(0,0,\frac{1}{2})$	$\bar{3} - c_{3i}(s_6)$
2 Na ₍₃₎ , 2 S	2(d): $\frac{1}{3}(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	3 - C ₃

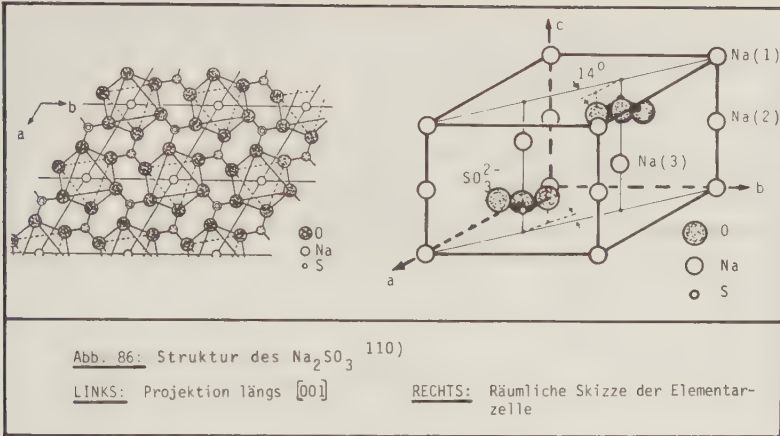
Tabelle 23: Abstände im Na_2SO_3 und NH_4CuSO_3 .

Na_2SO_3	(pm)	NH_4CuSO_3	(pm)	Δ (pm)
S- Na(3)	304,9	S- Cu	214,7	$\approx 90-100$
Na(3)	312,6	3Cu	319,2	
2Na(3)	330,2	3 NH_4^+	361,4	
Na(3)	330,5			
3Na(1)	332,7			
O- Na(2) ^{*)}	232,7	O- Cu	212,0	$\approx 20-30$
Na(3)	244,7	2 NH_4^+	297,3	
Na(1) ^{*)}	247,2	Cu ⁺	307,9	
Na(3)	282,3	NH_4^+	310,6	
Na(3)	309,0			

*) von jeweils 6 Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben

Die Koordination von Cu^+ und Na^+ an die Sulfitgruppe läßt sich gut vergleichen, da sich die Ionenradien²⁹⁾ nur um 2 pm unterscheiden: Cu^+ 96 pm, Na^+ 98 pm. Die Ammoniumgruppe dagegen beansprucht mit 143 pm schon ein erheblich größeres Volumen im Gitter.

Der Vergleich der Abstände zwischen dem Schwefel bzw. Sauerstoff der Sulfitgruppen und der nächsten kationischen Nachbarn zeigt (vergl. Tab. 23), daß das Kupfer stets näher als das Natrium bei der Sulfitgruppe liegt. Während beim Abstand Sauerstoff-Metall der Unterschied nur 20 - 30 pm beträgt, ist er beim Abstand Schwefel-Metall auf 90 - 100 pm angewachsen.



3.2. Faktorgruppenanalyse

Nach der Faktorgruppenanalyse (vergl. Abb. 87) erhält man für die 12 Atome der Elementarzelle 24 Schwingungen, entsprechend 36 Freiheitsgraden:

$$\Gamma^{\text{total}} = 5A_g + 5E_g + 7A_u + 7E_u.$$

Auf die starre Translation der Elementarzelle entfallen:

$\Gamma^{\text{ak.}} = A_u + E_u$, für die Translationsschwingungen verbleiben:

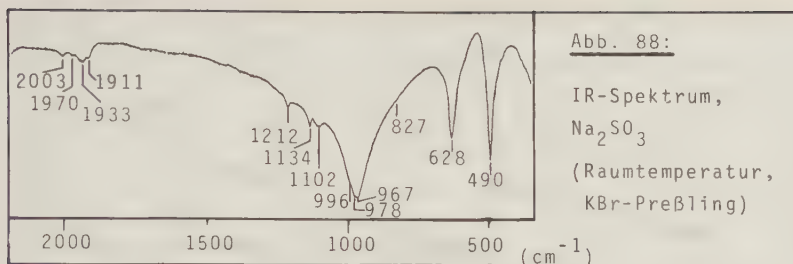
$\Gamma^{\text{Transl.}} = 2A_g + 2E_g + 3A_u + 3E_u$ und für die Librationen

der Sulfitgruppe: $\Gamma^{\text{Lib.}}_{\text{SO}_3^{2-}} = A_g + E_g + A_u + E_u.$

Die inneren Schwingungen der Sulfitgruppe besitzen die Symmetrierassen: $\Gamma^{\text{Vib.}}_{\text{SO}_3^{2-}} = 2A_g + 2E_g + 2A_u + 2E_u.$

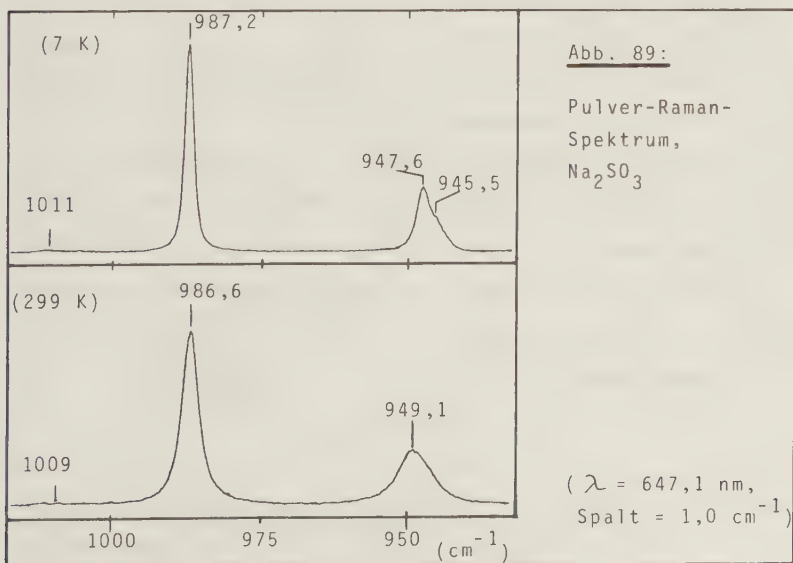
Abb. 87: Faktorgruppenanalyse für Na_2SO_3
(Korrelationsmethode)

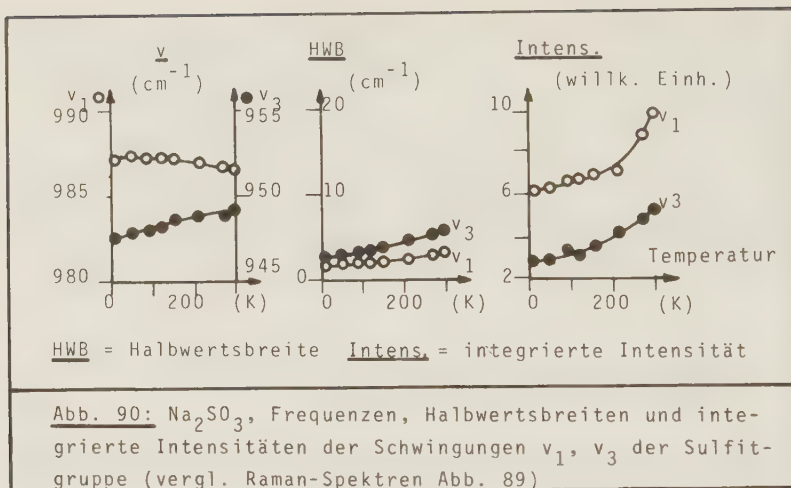
Freies Ion	Freie Symmetrie	Lage-symmetrie	Faktorgruppe	Elementarzelle	Aktivität
$2-\text{SO}_3^{2-}$	(C_{3v})	(C_3)	(S_6)		
$2v_1, 2v_2, 2T^S$	a_1		A_g	$v_1, v_2, L^S,$ $2T^{S+N_3}$	Raman
$2L^S$	a_2		E_g	v_3, v_4, L^S $2T^{S+N_3}$	Raman
$2v_3, 2v_4, 2T^S,$ $2L^S$	e		A_u	$v_1, v_2, L^S,$ $3T^{N_1+N_2+N_3+S},$ T^a	IR
$2-\text{Na}^+_{(3)}$		(C_3)			
$2T^{N_3}$		a			
$2T^{N_3}$		e			
$\text{Na}^+_{(1)}; \text{Na}^+_{(2)}$		(S_6)			
T^{N_1}, T^{N_2}		a_u		$v_3, v_4, L^S,$ $3T^{N_1+N_2+N_3+S},$ T^a	IR
T^{N_1}, T^{N_2}		e_u			
SUPERSKRIPTE S, N_1, N_2, N_3, a sollen abkürzend stehen für $\text{SO}_3^{2-}, \text{Na}^+_{(1)}, \text{Na}^+_{(2)}, \text{Na}^+_{(3)}$ und akustische Schwingungen, L soll für Libration, T für Translation stehen.					



3.3. Spektrendiskussion Na_2SO_3

Gegenüber dem NH_4CuSO_3 zeigt das Na_2SO_3 eine stärkere Koordination der Sulfitgruppe über die Sauerstoffatome (vergl. Tab. 23). Dies wird auch in der relativ großen Aufspaltung zwischen ν_1 und ν_3 deutlich. Im Raman-Effekt (vergl. Abb. 89) findet man bei Raumtemperatur $37,5 \text{ cm}^{-1}$ Unterschied zwischen





ν_1 ($986,6 \text{ cm}^{-1}$) und ν_3 ($949,1 \text{ cm}^{-1}$), im IR beträgt der Unterschied zwischen ν_1 (996 cm^{-1}) und ν_3 (967 cm^{-1}) etwa 30 cm^{-1} , wobei hier wegen des Bandenprofils die Zuordnung nicht eindeutig ist (vergl. Abb. 88).

Wie Tieftemperaturmessungen im Raman-Effekt zeigen, steigt die Aufspaltung der Valenzschwingungen bei 7 K geringfügig auf $39,6 \text{ cm}^{-1}$ an (vergl. Abb. 90). Wegen der fehlenden H-Brücken verringern sich die Halbwertsbreiten kaum. Jedoch zeigt die asymmetrische Valenzschwingung bereits bei Raumtemperatur im Raman-Effekt eine deutliche niederfrequente Schulter, deren Lage sich bei 7 K mit $945,5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen läßt (vergl. Abb. 89).

3.3.1. Gitterschwingungsbereich der Raman-Spektren

Während die Faktorgruppenanalyse im Gitterschwingungsbereich

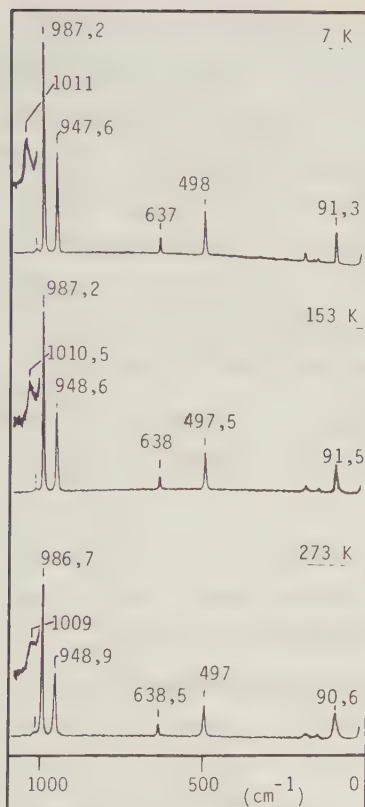


Abb.91: Pulver-Raman-Spektren des Na₂SO₃ bei verschiedenen Temperaturen ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$)



$$r_{\text{SO}} = 150,4 \text{ pm}; \quad \beta' = 67,0^\circ$$

Abb.92: Geometrie der Sulfitgruppe im Na₂SO₃

6 Frequenzen (4 Translationen und 2 Librationen) vorhersagt, findet man bei Raumtemperatur nur 4 Banden. Obwohl von nur sehr schwacher Intensität verglichen mit den Valenzschwingungen, bleibt die stärkste Bande im Gitterschwingungsbereich die E_g -Libration der Sulfitgruppe ($90,2 \text{ cm}^{-1}$). Unter der Annahme, daß

- die E_g -Libration in einem näherungsweise 2-zähligen, die A_g -Libration in einem 3-zähligen Potential erfolgt,
 - für diese Potentiale Cosinus-Funktionen brauchbare Näherungen ergeben,
 - wegen der dreidimensionalen Koordination der Sulfitgruppe die Librationsbarrieren vergleichbar groß sind (vereinfacht, $V_2 \approx V_3$),
- läßt sich der Erwartungsbereich für die A_g -Libration abstecken.

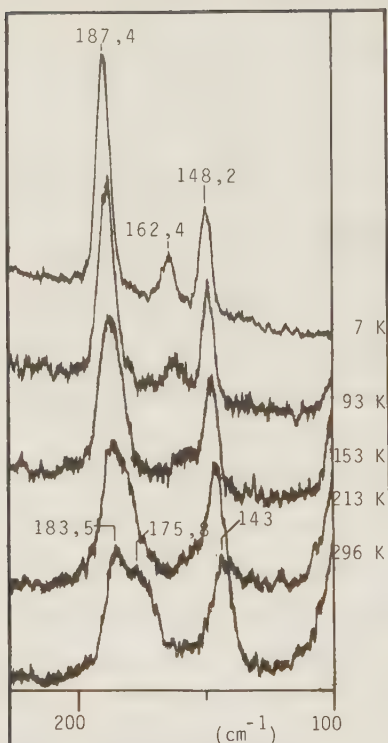


Abb. 93:

Pulver-Raman-Spektren, Na_2SO_3
bei verschiedenen Temperaturen
($\lambda=647,1\text{nm}$, Spalt= $5,0\text{cm}^{-1}$)

$$\text{Es gilt: } \overset{78)}{v_{\text{Lib.}}(E_g)} = \left(\frac{I_z}{I_x} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot v_{\text{Lib.}}(A_{1g})$$

dabei bedeuten I_x und I_z die
Trägheitsmomente bezüglich
der x- bzw. z-Achse (vergl.
Abb. 92). Damit wird:

$$v_{\text{Lib.}}(E_g) = 0,88 \cdot v_{\text{Lib.}}(A_{1g})$$

bzw. $v_{\text{Lib.}}(A_{1g}) = 103 \text{ cm}^{-1}$.

Da bei Raumtemperatur zwischen
 91 cm^{-1} und 143 cm^{-1} keine
Bande zu finden ist, legt es
das auch bei 7 K noch asymme-
trische Profil der E_g -Libra-
tionsbande nahe (vergl.
Abb. 96), daß sie die schwä-
chere A_g -Libration bei ca.
 85 cm^{-1} verdeckt. Bei Raum-
temperatur werden beide Ban-
den noch von "heißen Banden"
überlagert.

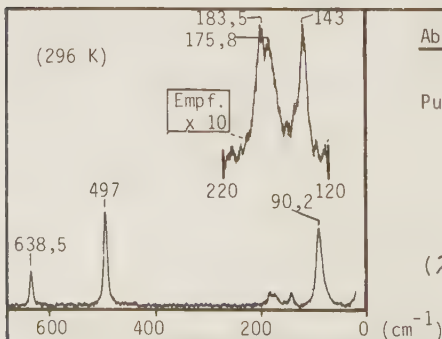
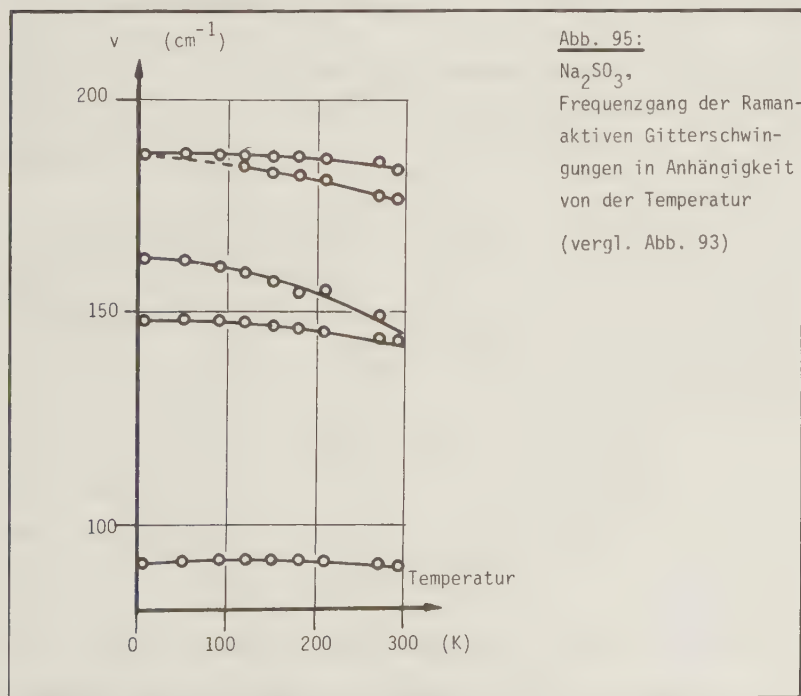


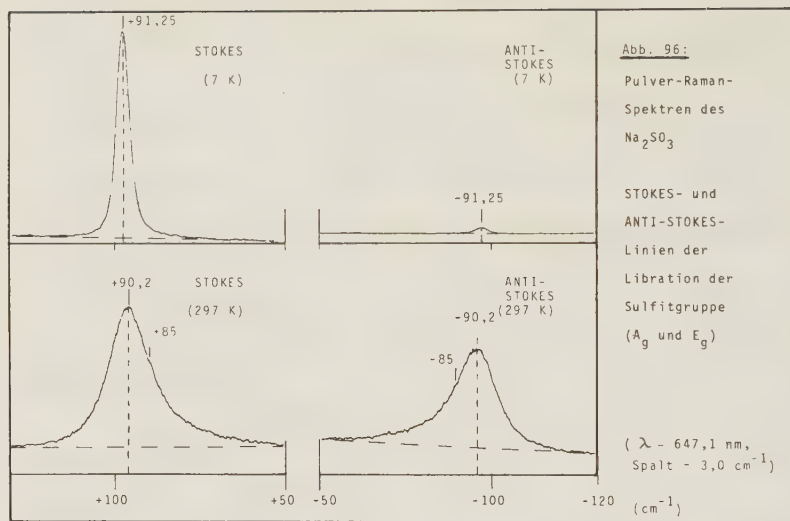
Abb. 94:

Pulver-Raman-Spektrum, Na_2SO_3

($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$)

Im Bereich zwischen 140 cm^{-1} und 200 cm^{-1} findet man Gitterschwingungen von geringer Intensität (ionogener Aufbau). Zwar können durch Variation der Temperatur die zufälligen Entartungen sowohl bei 7 K als auch bei 300 K aufgehoben werden (vergl. Abb. 93, Abb. 94 und 95), doch ist erst mit Hilfe von Einkristallspektren und einer Normalkoordinatenanalyse eine plausible Zuordnung im Gitterschwingungsbereich möglich. Nimmt man eine fast zufällige Entartung der E_g - und A_g -Libration der Sulfitgruppe an, so findet man die von der Faktorgruppenanalyse geforderten 6 Schwingungen. 2-Phononenprozesse sollten daher beim Na_2SO_3 keine Rolle spielen.





4. Raman-spektrometrische Ermittlung der Temperatur von Festkörpern (Vorschlag)

Da nur für verdünnte Gase im nichtentarteten elektronischen Grundzustand und natürliches Licht die von PLACZEK^{s.111)} aufgestellte Polarisierbarkeits-theorie des Raman-Effekts gültig ist, war zu erwarten, daß für die daraus abgeleitete Beziehung des Intensitätsverhältnisses zwischen Stokes- zu Anti-Stokes-Linie, für Festkörper nur bedingt gültig ist. Am besten sollte die Beziehung:

$$\frac{\text{Intensität}_{\text{Stokes}}}{\text{Intensität}_{\text{Anti-Stokes}}} = \frac{(v_o - v)^4}{(v_o + v)^4} \cdot \frac{e^{\frac{h \cdot c \cdot v}{k \cdot T}} - 1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot v}{k \cdot T}}}$$

im festen Zustand für ionogene Substanzen gelten, da hier die Wechselwirkung der Gitterbausteine untereinander noch gering ist.

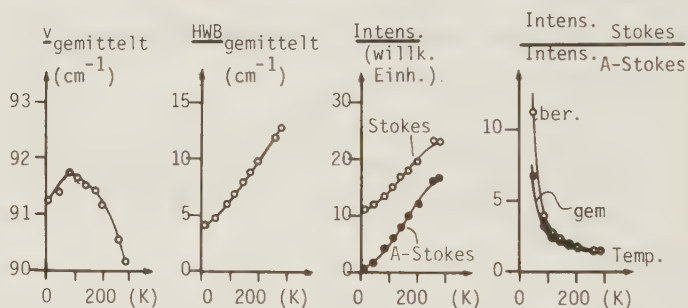
Nur Schwingungen zwischen 100 cm^{-1} und 200 cm^{-1} besitzen bei Raumtemperatur hinreichende Intensitätsunterschiede und bei tiefen Temperaturen noch meßbare Intensitäten im Anti-Stokes-Bereich. Deshalb wurden die E_g -Librationen des KCuSO_3 und Na_2SO_3 untersucht (vergl. Abb. 97 und 98). Da die gemessenen Halbwertsbreiten innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$) bei Stokes- und Anti-Stokes-Linie gleich waren, wurde für das Intensitätsverhältnis das Verhältnis aus den beiden Maximumsintensitäten verwendet.

Die Abweichungen vom theoretischen Intensitätsverhältnis bestätigen, daß für sehr anisotrope Festkörper mit starken kovalenten Bindungsanteilen zwischen den Gitterbausteinen

die Beziehung (s.o.) nur sehr grob erfüllt wird.

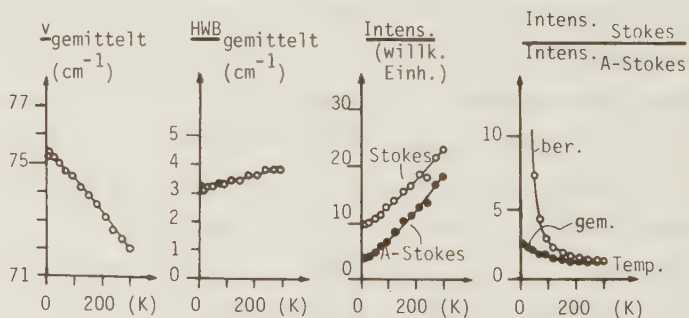
Beim Na_2SO_3 (weitgehend ionogen gebunden) ist die Abweichung gegenüber der Theorie zwischen 100 K und 300 K relativ ge-

Abb. 97: Na_2SO_3 , Libration der Sulfitgruppe, Auswertung der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Spektren ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Leistung = 30 mW - unfokussiert, Spalt = $3,0 \text{ cm}^{-1}$)



HWB = Halbwertsbreite

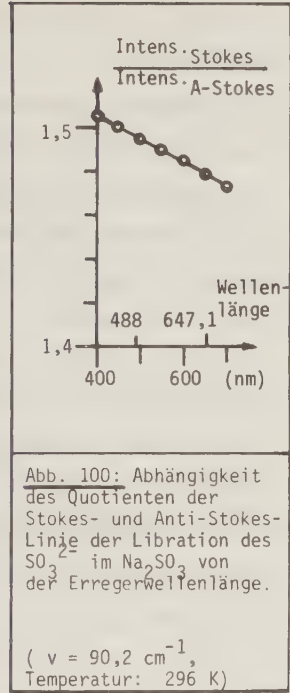
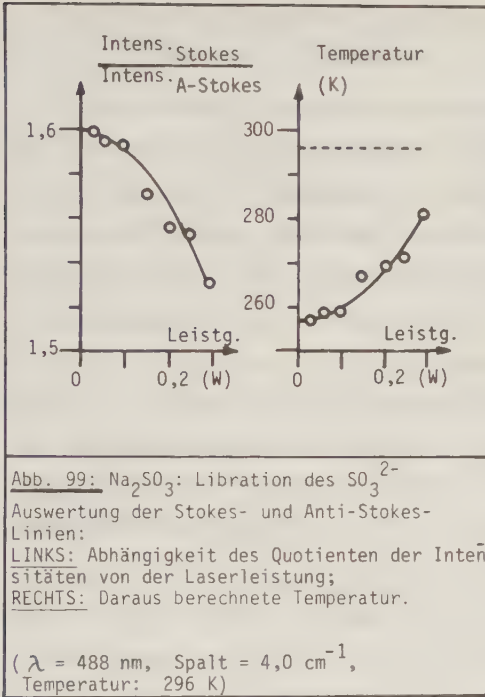
Intens. = Integrierte Intensität



HWB = Halbwertsbreite

Intens. = Integrierte Intensität

Abb 98: KCuSO_3 , Libration der Sulfitgruppe, Auswertung der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Spektren ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Leistung = 20 mW - unfokussiert, Spalt = $3,0 \text{ cm}^{-1}$)



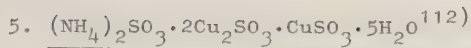
ring. Aus den unterschiedlichen Intensitätsquotienten der Stokes- und Anti-Stokes-Linie kann man qualitativ den Aufheizeffekt der Probe durch den Laserstrahl aufzeigen. Da der Quotient hier bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ zu hoch liegt (vergl. Abb. 99 und 100) - bei $647,1 \text{ nm}$ liegt er zu tief (vergl. Abb. 97, 98 und 100) -, ist die berechnete Temperatur sicher niedriger als die wahre. Bei 300 mW und fokussiertem Laserstrahl ($\lambda = 488 \text{ nm}$) läßt sich der Aufheizeffekt an der Probenoberfläche mit etwa 30 K abschätzen.

Die Abweichungen von der theoretischen Temperaturabhängigkeit des Quotienten aus den Intensitäten der Stokes- und

Anti-Stokes-Linien (exponentielle Abhängigkeit) ist beim KCuSO_3 (vergl. Abb. 98) besonders unterhalb 200 K groß. Da sich hier das Verhältnis der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Linien eher mit einer linearen Relation als mit einer exponentiellen (etwa nach PLACZEK^{s.111}) beschreiben läßt, sollte es bei Substanzen mit ähnlichem Verhalten wie beim KCuSO_3 möglich sein, die Temperatur an der Oberfläche unter Zuhilfenahme von empirischen Eichkurven Raman-spektroskopisch zu ermitteln. Dabei kommen in erster Linie einfache Verbindungen^{*)} mit leicht polarisierbaren schweren Atomen wie z.B. HgBr_2 in Frage, die nur sehr wenige intensive Banden im Bereich zwischen 50 cm^{-1} - 250 cm^{-1} besitzen. Regt man mit einem zeilenweise abgelenkten Argonlaser ($\lambda = 488 \text{ nm}$) an, so könnte man dessen Rayleigh-Komponente im Streulicht mit einem Jodgasfilter unterdrücken. Moduliert man das Raman-Streulicht, so läßt sich das Temperaturprofil einer Oberfläche in Matrixform abtasten. Um beliebige Oberflächen untersuchen zu können, muß man die Indikatorverbindung aufdampfen bzw. -sublimieren oder mit einer dünnen Lacksuspension auftragen. Da man in der unmittelbaren Nähe der Erregerlinie mißt, sollte selbst eine geringe Fluoreszenz der organischen Trägerschicht vernachlässigbar sein.

Ein weiterer Vorzug dieser Temperaturbestimmung liegt darin, daß keine absoluten Intensitäten sondern Intensitätsverhältnisse gemessen werden und dadurch kein innerer Standard notwendig ist.

*) $Z \leq 2$ und/oder wenige Atome nicht auf Inversionszentren



Durch Variation der Versuchsbedingungen bei der Gelkristallisation konnten sowohl von NH_4CuSO_3 als auch von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Einkristalle erhalten werden. Je nach Konzentrationsgradienten fiel die valenzgemischte Kupferverbindung in Form von dünnen rechteckigen Blättchen oder quadratischen Säulen an.

Noch ehe röntgenographische Untersuchungen durchgeführt waren, wurden die Winkel zwischen den Seitenflächen von quaderförmigen Einkristallen mit $90,0^\circ (\pm 0,5^\circ)$ optisch bestimmt. Ein ebenfalls optisch justierter Einkristall wurde Raman-spektroskopisch vermessen. Es ließ sich allein aus den Spektren (vergl. Abb. 101 und Tab. 24, 25) ableiten, daß die Substanz optisch einachsig war. Die Orientierung der Kristallflächen zusammen mit den Raman-Einkristall-Spektren zeigte, daß ein tetragonales Koordinatensystem vorlag. Dieses Ergebnis wurde dann mit Drehkristallaufnahmen überprüft und bestätigt. Die Auswertung von Datensätzen eines automatischen Einkristalldiffraktometers ist im Gang¹¹³⁾. Als Zwischenergebnis liegen die Abmessungen der Elementarzelle, $a = 1483,6 \pm 0,1$ pm, $c = 1717,6 \pm 0,5$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, und die Zahl der Formeleinheiten, $Z = 8$, vor. Die Raumgruppe ist $D_{4h}^{12} = P4_2/n n m$ (No. 134).

Tabelle 24: Punktgruppe D_{4h} - $4/m\ m\ m$, Streutensoren¹⁰¹⁻¹⁰³⁾

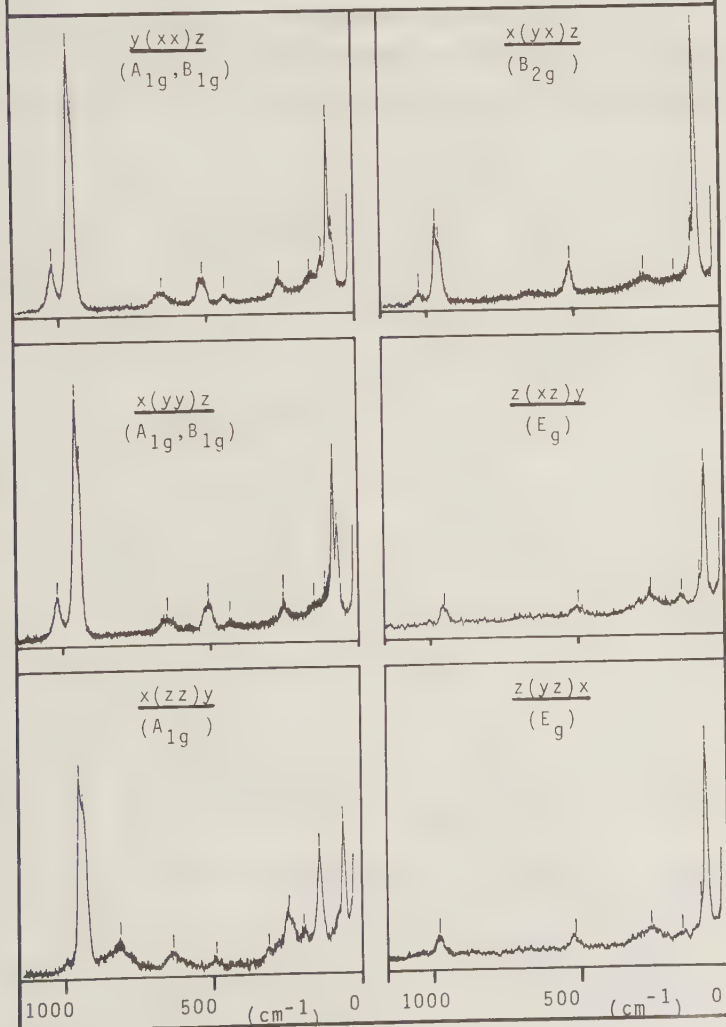
$$\begin{array}{cccc}
 A_{1g} & B_{1g} & B_{2g} & E_g \\
 \left(\begin{array}{ccc} a & & \\ & a & \\ & & b \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} c & & \\ & -c & \\ & & \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} d & & \\ & d & \\ & & \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} & e & \\ e & e & \\ & & c \end{array} \right)
 \end{array}$$

Tabelle 25: Vorläufige Zuordnung eines Teils der Banden von Abb. 101 (Wellenzahlangebe in cm^{-1}).

Orien- tierung →	y(xx)z	x(yy)z	x(zz)y	x(yx)z	z(xz)y	z(yz)x
Rassen →	A_{1g}, B_{1g}	A_{1g}, B_{1g}	A_{1g}	B_{2g}	E_g	E_g
$v_1 \text{SO}_3^{2-}$	1012	1012	-	1012	-	-
	955	955	-	955	-	-
$v_3 \text{SO}_3^{2-}$	-	-	950	-	950	950
	944	944	-	944	-	-
	-	-	938	-	-	-
H_2O	-	-	817	-	-	-
$v_2 \text{SO}_3^{2-}$	645	645	641	-	-	-
$v_4 \text{SO}_3^{2-}$	508	508	-	508	-	-
	-	-	497	-	497	497
	434	434	-	-	-	-
	-	-	321	-	-	-
	249	249	249	249	249	249
	-	-	203	-	-	-
	147	147	147	147	147	147
	108	108	-	-	-	-
SO_3^{2-} Libr.	84	84	-	84	84	84
	70	70	-	-	-	-
	-	-	67	67	67	67

Abb. 101:

Einkristall-Raman-Spektren des
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (vergl. Tab. 25)
 ($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $7,5 \text{ cm}^{-1}$)



Obwohl ein kompletter Satz guter Raman-Einkristallspektren erhalten werden konnte, verhindern die komplexe Zusammensetzung und der Inhalt der Elementarzelle ($Z = 8!$) eine detaillierte Diskussion der Spektren.

Da sich die grüne valenzgemischte Kupferverbindung sehr leicht beim Verreiben zu einer braunen Substanz zersetzt,

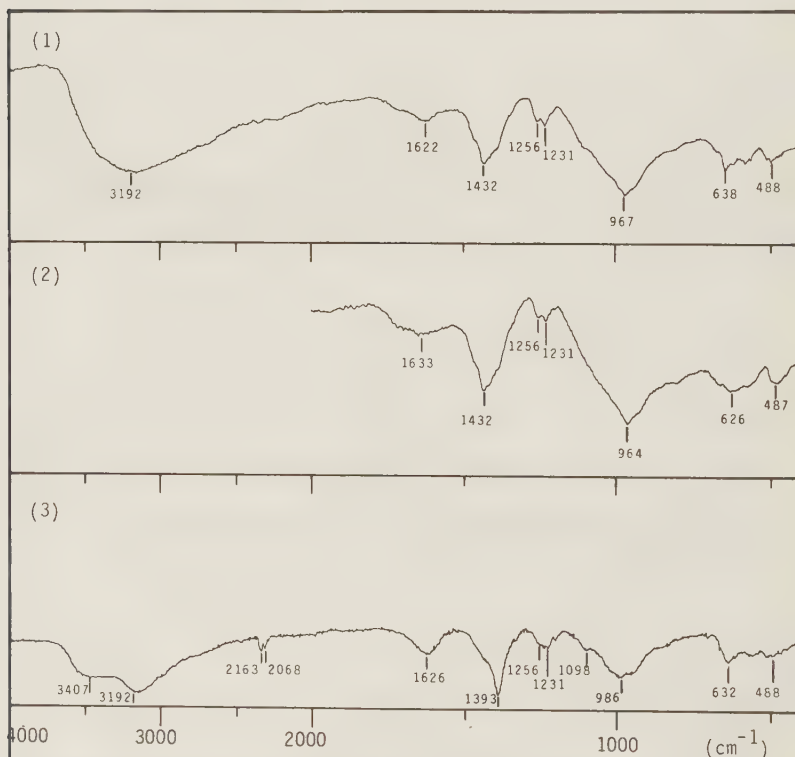


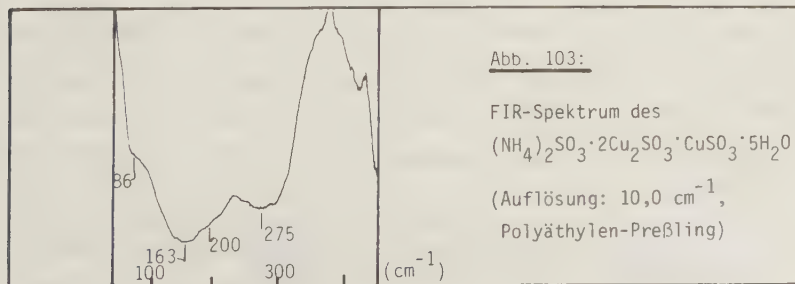
Abb. 102: Zeitabhängige Veränderung des IR-Spektrums(KBr-Preßlinge) des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(1) Erster Preßling, Registrierdauer: 45 min

(2) Zweiter Preßling, Registrierdauer: 10 min

(3) Zweiter Preßling nach 2 h, Registrierdauer: 45 min

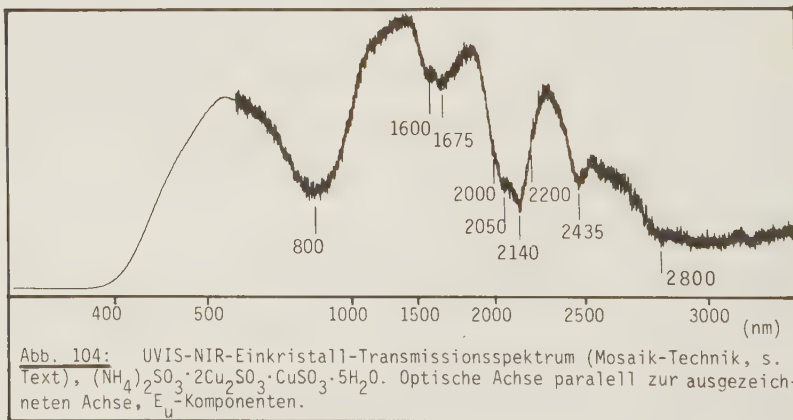
ließen sich nur mit großen Schwierigkeiten IR-Spektren aufnehmen. Selbst als relativ grobkörniges Pulver zersetzte es sich in Tripen- bzw. Nujolsuspension zwischen KBr-Scheiben so rasch, daß keine Spektren der reinen Verbindung zu erhalten waren. Nur schnelles Vermessen von frischen KBr-Presslingen (in denen die Substanz zwischen 10 min und 15 min stabil blieb), führte zu reproduzierbaren IR-Spektren. Auch bei den Raman-Spektren konnte nur mit 30 mW ($\lambda = 647,1$ nm und fokussiertem Strahl) gemessen werden, da bei höherer Leistung der Kristall zerstört wurde. Aus den IR- und Raman-Spektren kann man ablesen, daß mindestens 2 unterschiedliche Sulfitgruppen vorliegen. Die verwaschene Struktur und die großen Halbwertsbreiten der Raman-Banden im Gitterschwingungsbereich deuten auf H-Brückenbindungssysteme der Ammoniumgruppen und Wassermoleküle mit der Sulfitgruppe hin. Relativ sicher lassen sich die drei Banden im Raman-Effekt bei 84 cm^{-1} , 70 cm^{-1} und 67 cm^{-1} SO_3^{2-} -Librationen zuordnen. Aus der geringen Stabilität der Verbindung bei mechanischer Bearbeitung und dem Auftreten von Spannungsrissen auch in unbearbeiteten Kristallen (hier in der xy-Ebene) ist zu schließen, daß es sich um eine wenig stabile Verbindung mit Schichtenstruktur ähnlich dem NH_4CuSO_3 handeln könnte.



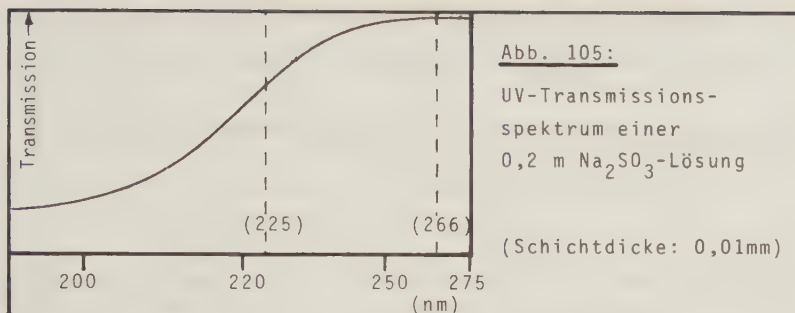
6. UVIS-NIR-Spektren von Sulfitverbindungen

Um zu vermeiden, daß im Raman-Effekt mit einer Wellenlänge angeregt wird, die zu elektronischer Anregung führt^{*)}, wurden von den untersuchten Sulfiten Remissionsspektren aufgenommen. Die Messungen wurden vom kurzwelligen UV (200 nm - 220 nm) bis 2750 nm (ca. 3600 cm^{-1}) ins NIR-Gebiet ausgedehnt, um Anschluß an die IR-Spektren zu erhalten.

Vom $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mußte ein Einkristalltransmissionsspektrum aufgenommen werden, da sich die Substanz nicht unzersetzt so fein verreiben ließ, wie dies für Messung von Reflexionsspektren notwendig ist. Dazu wurden 28 etwa gleich große Blättchen von ca. 2 mm x 2 mm x 0,1 (bis 0,2) mm über einem Doppelspalt so fixiert, daß nur kleine Lücken zwischen ihnen entstanden, um den Falschlichtanteil



^{*)} Dadurch sollte der Resonanz-Raman-Effekt vermieden werden, da hier ungewöhnliche Intensitätsmuster entstehen und inaktive Schwingungen aktiv werden.



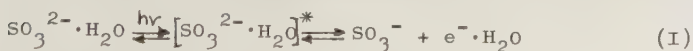
niedrig zu halten. Die weitgehende Ähnlichkeit des Transmissionsspektrums des NH_4CuSO_3 -Einkristalls (vergl. Abb. 74) mit dem Remissionsspektrum des Pulvers (vergl. Abb. 106) zeigt, daß für einen qualitativen Vergleich die Transformation des Remissionsspektrums mit der Kubelka-Munk-Funktion¹¹⁴⁻¹¹⁹⁾ nicht notwendig ist. Wie bei den Spektren des Einkristalls NH_4CuSO_3 (vergl. Abb. 74) sollten auch hier nur E_u -Schwingungen zu starken Absorptionsbanden führen.

Die wässrige 0,2 m Na_2SO_3 -Lösung zeigt zum kurzwelligen UV hin eine zunehmende Absorption. Die langwellige Grenze dieser Absorption sollte nach ALBU und GOLDFINGER¹²⁰⁾, bei 266 nm liegen und dem Prozeß

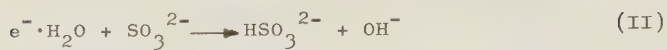


zuzuschreiben sein.

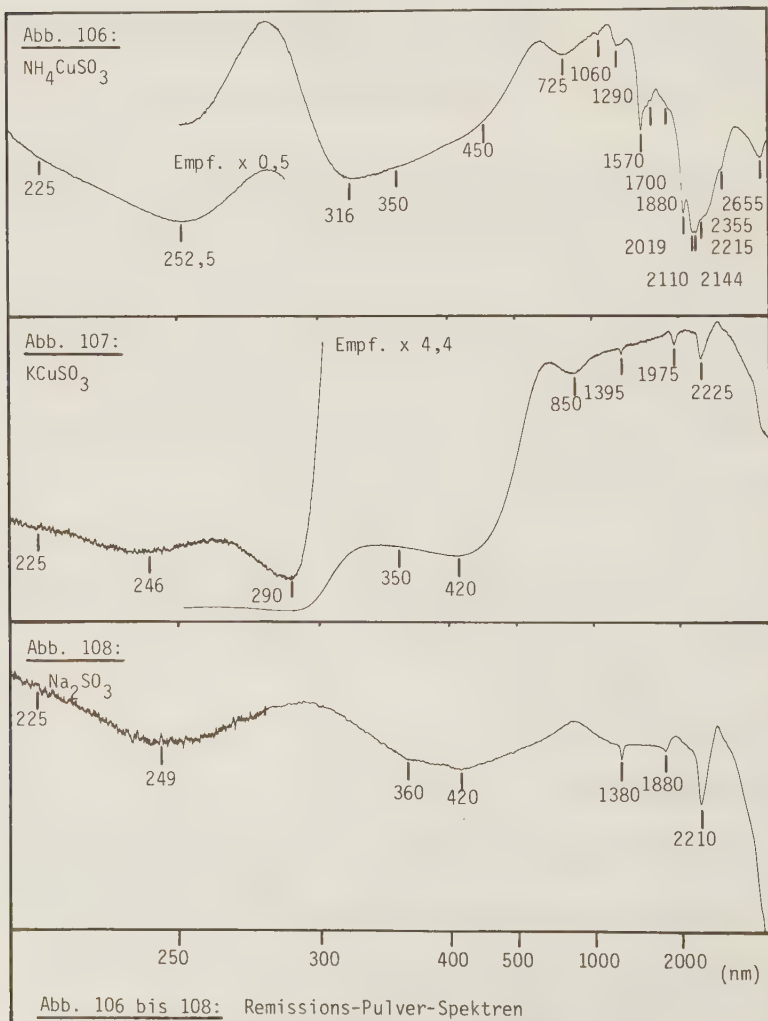
Neuere Untersuchungen von DOGGLIOTTI und HAYON¹²¹⁾ postulieren, daß der erste Schritt im photolytischen Prozeß bei der Lichtabsorption einem CTTS-Übergang (Charge-transfer-to-solvent) entspricht, der zur Bildung von SO_3^- -Radikalen und solvatisierten Elektronen führt:



Es schließt sich die Folgereaktion an:



Der Energieaufnahme beim ersten Reaktionsschritt entspricht eine Absorption bei ca. 275 nm.



Ein Vergleich zwischen den Spektren des Na_2SO_3 , kristallin und in 0,2 m wässriger Lösung, zeigt nur wenig Übereinstimmung.

Tabelle 26: Elektronische Übergänge, Cu^+ bzw. $\text{Cu}^{0122-124}$

	eV	nm	cm^{-1}
$3d^{10} \quad 3d^9 \quad 4p^1$	8,25	150,3	66540
$3d^{10} \quad 4s \quad 3d^{10} \quad 4p$	3,79	327,1	30570
$3d^{10} \quad 3d^9 \quad 4s$	2,72	455,8	21940
Cu^+ , CT-Übergänge	2,23-2,73	455-555	18000-22000

Jedoch sind in den Reflexionsspektren von NH_4CuSO_3 , KCuSO_3 und Na_2SO_3 deutlich übereinstimmende Banden zu finden, deren Ursprung auf das Sulfition zurückzuführen ist (vergl. Abb. 106-108 und Tab. 27).

Tabelle 27: Vergleich der UVIS-, NIR-Spektren von Na_2SO_3 , KCuSO_3 , NH_4CuSO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Na_2SO_3 (nm)	KCuSO_3 (nm)	NH_4CuSO_3 (nm)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nm)	vermutliche Herkunft
225	225	225		SO_3^{2-}
249	246	252,5		
-	290	316		Cu^+

(Fortsetzung der Tabelle 27 auf S. 132)

(Fortsetzung der Tabelle 27 von S. 131)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot$				
Na_2SO_3 (nm)	KCuSO_3 (nm)	NH_4CuSO_3 (nm)	$\cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nm)	vermutliche Herkunft
360	350	350	390	SO_3^{2-} und Cu^+
420	420	450	450	
-	850	725	800	Cu^+
-	-	1060	-	?
1380	1395	1290	-	SO_3^{2-}
-	-	1570	1600	NH_4^+
-	-	1700	1675	
1880	1975	1880	2000	SO_3^{2-}
-	-	2019	2050	NH_4^+
-	-	2110	-	
-	-	2144	2140	
2210	2225	2215	2200	SO_3^{2-}
-	-	2355	2435	NH_4^+
-	-	2655	-	

7. Goldthioverbindungen

7.1. Vorbemerkung

Während die Verbindungsklassen der Halogenoaurate¹²⁵⁻¹³⁷⁾ und Cyanoaurate¹³⁸⁻¹⁴⁴⁾ in der Vergangenheit sehr ausführlich untersucht wurden, fehlen vergleichbare neuere Arbeiten über einfache Goldschwefelverbindungen.

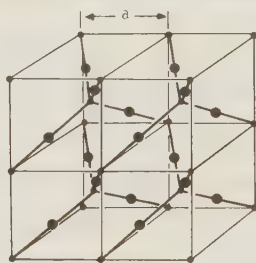
Da im alkalischen Medium eine bis zu einmolare Konzentration der Komplexe $[\text{HgS}_2]^{2-}$ ($\nu_{\text{HgS}}(\Sigma_g^+) = 352 \text{ cm}^{-1}$) zu erreichen ist^{145,146)}, sollte auch der isoelektronische Komplex des Golds $[\text{AuS}_2]^{3-}$ zugänglich sein. Jedoch zeigte sich bereits bei orientierenden Versuchen¹⁰⁶⁾, daß im System $\text{Au}^+/\text{S}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ der Komplex nicht sehr stabil ist und nur in sehr geringem Umfang entsteht. Schon bei Einwirkung von Spuren von Sauerstoff bildet sich einerseits $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und andererseits feinverteiltes elementares Gold.

7.2. Au_2S

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, reines Au_2S herzustellen. Die meisten Proben sind ähnlich wie beim AuCl mit elementarem Gold verunreinigt.

Nach einer Arbeit von HIRSCH et al.¹⁴⁷⁾ (vergl. Abb. 109) sollte das Au_2S nach Pulverdaten im Cuprittyp $\text{O}_h^4\text{-Pn}3\text{m}$ (mit $Z = 2$)

Abb. 109: Struktur und Abstände des $\text{Au}_2\text{S}^{147)}$



$O_h^4 - \text{Pn}3m$; $a = 502,0 \pm 0,3 \text{ pm}$

2 Formeleinheiten in der
Elementarzelle

S:	T_d	0 0 0; 1/2 1/2 1/2;
Au:	D_{3d}	3/4 3/4 3/4; 3/4 1/4 1/4; 3/4 1/4 3/4; 3/4 3/4 1/4;

Abstände Au_2S und $\text{Na}_3 \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{148)}$

	Au_2S	$\text{Na}_3 \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Au-S	217,4	226,5 ⁺	(pm)
	416,2	227,9 ⁺	(pm)
Au-Au	355,0	330,2	(pm)

⁺) Abstände des endständigen Schwefelatoms im $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Abb. 110: Faktorgruppenanalyse des $\text{Au}_2\text{S}^{149-151)}$
(nach der Korrelationsmethode)

Atome	Lage-symmetrie	Faktorgruppen-symmetrie	Aktivität
2 S	(T_d)	(O_h) T_{2g}	Raman
4 Au	T_2	T_{1u}	IR
	(D_{3d})	T_{2u}	inaktiv
	A_{2u}	A_{2u}	inaktiv
	E_u	E_u	inaktiv

$$\Gamma^{\text{Vib}} = A_{2u} + E_u + 2T_{1u} + T_{2u} + T_{2g}; \quad \Gamma^{\text{Ak.}} = T_{1u}$$

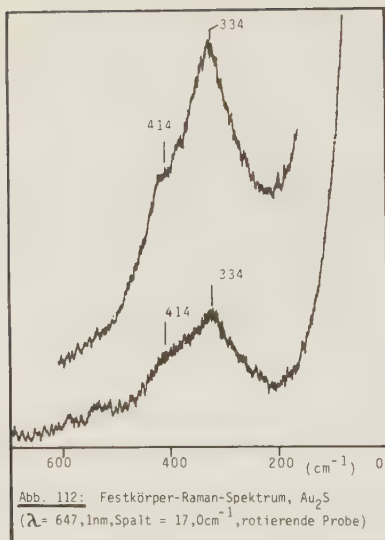


Abb. 112: Festkörper-Raman-Spektrum, Au_2S
($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, Spalt = $17,0 \text{ cm}^{-1}$, rotierende Probe)

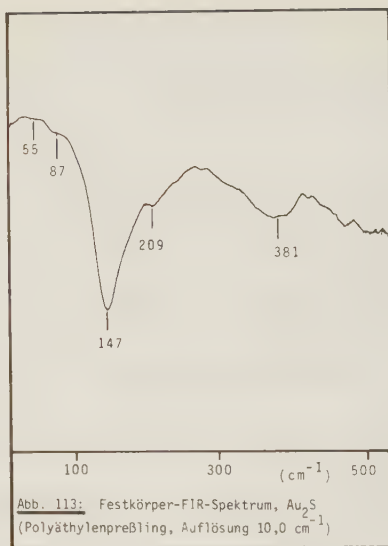


Abb. 113: Festkörper-FIR-Spektrum, Au_2S
(Polyäthylenpreßling, Auflösung $10,0 \text{ cm}^{-1}$)

1209 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} und 1693 cm^{-1} zu erkennen.

Jedoch zeigen die Spektren von Cu_2O (vergl. Abb. 115 und Abb. 116), daß in diesem Strukturtyp (Cuprit) durch Gitterstörungen Phononen an den kritischen Punkten der Brillouin-Zone aktiv werden und Mehrphononenübergänge stattfinden können^{*)}. Durch die sehr geringe Korngröße des Au_2S , bzw. dessen teilweise amorphem Anteil, sollten die Halbwertsbreiten sehr groß sein und möglicherweise noch zusätzliche Linien auftreten (Oberflächeneffekte, Translationssymmetrie gestört).

*) Raman-aktive Schwingung: 632 cm^{-1} (T_{2g}),

IR-aktive Schwingungen: 620 cm^{-1} (T_{1u}) und 149 cm^{-1} (T_{1u})¹⁵¹⁻¹⁵⁵).

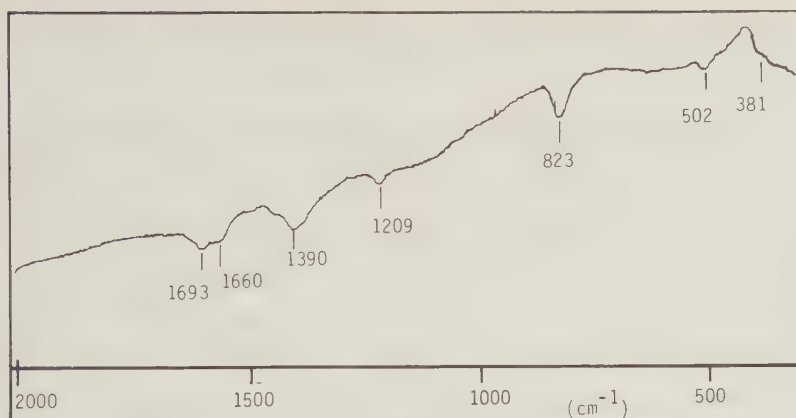


Abb. 114: IR-Spektrum des Au_2S (KBr-Preßling)

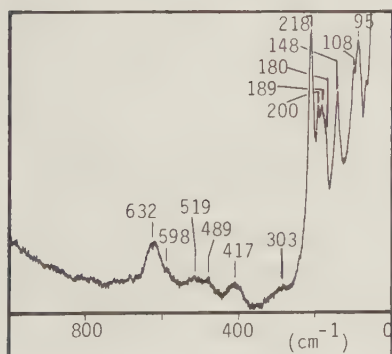


Abb. 115:

Pulver-Raman-Spektrum, Cu_2O
 $(\lambda = 647,1 \text{ nm}, \text{Spalt} = 5,0 \text{ cm}^{-1})$

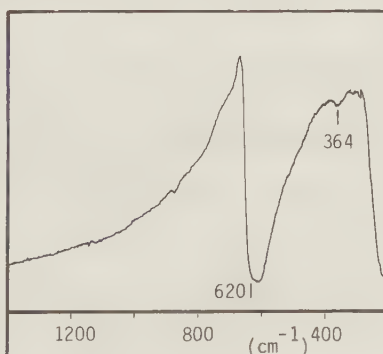


Abb. 116:

IR-Spektrum, Cu_2O
 (KBr-Preßling)

7.3. Dithioaurat(I)-Komplex in Lösung

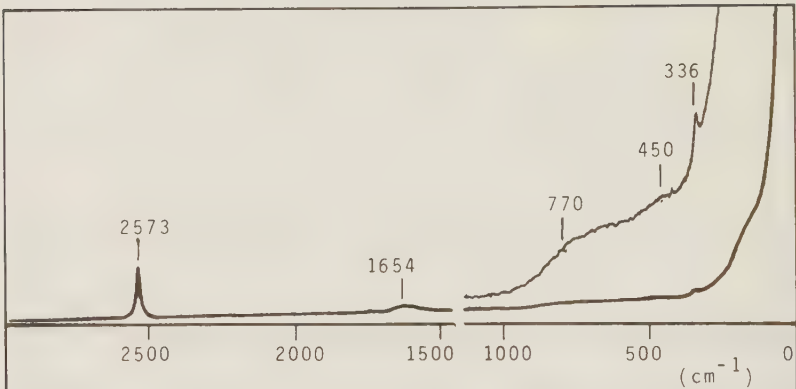


Abb. 117: Lösungs-Raman-Spektrum des Komplexes $[\text{AuS}_2]^{3-}$ in wässriger Lösung

($\lambda = 647,1 \text{ nm}$, OBEN: Spalt = $7,5 \text{ cm}^{-1}$, Empfindlichkeit = 8000 cps;
UNTEN: Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$, Empfindlichkeit = 36000 cps)

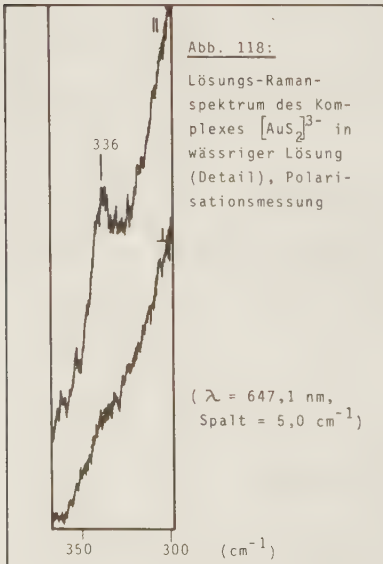


Abb. 118: Lösungs-Raman-spektrum des Komplexes $[\text{AuS}_2]^{3-}$ in wässriger Lösung (Detail), Polarisationsmessung

($\lambda = 647,1 \text{ nm}$,
Spalt = $5,0 \text{ cm}^{-1}$)

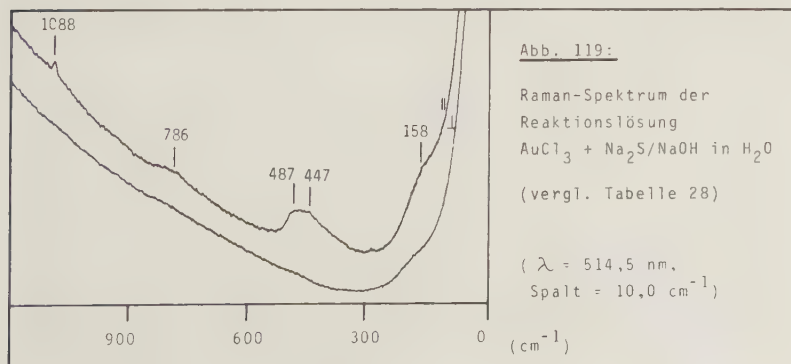
Setzt man eine mit H_2S gesättigte 2m NaOH-Lösung bei 273 K mit Au_2S um, so erhält man eine fast farblose, schwach gelbe Lösung. Das Raman-Spektrum der frisch hergestellten Lösung zeigt eine polarisierte Linie bei 336 cm^{-1} und die Schwingung des Ions SH^- bei 2573 cm^{-1} (vergl. Abb. 117, 118). Die zwei sehr breiten Banden bei 450 cm^{-1} und 770 cm^{-1} rühren vom Spektrum der Glasküvette her.

Nach ca. 14 Stunden hat sich die Lösung getrübt und schwarzes Au_2S ist wieder ausgefallen.

NMR-Untersuchungen von Komplexen der Gold(I)-halogenide mit Thioäthern und Phosphinen^{156,157)} zeigten, daß sich gebundener und freier Thioäther im raschen Austausch befinden. Selbst bei 213 K findet man im NMR-Spektrum statt getrennter Signale gemittelte Werte.

Die Aktivierungsschwelle für den Platzwechsel am Goldatom mit der Koordinationszahl zwei ist gering, wenn hierzu in der Lösung freier Ligand als nucleophiles Agens vorhanden ist. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß der Komplex $[\text{AuS}_2]^{3-}$ sich langsam wieder zum stabileren Au_2S zersetzt.

Alle Versuche, in wässrigen $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$ -Lösungen durch Zugabe von festen AuCl , AuCl_3 , AuBr und AuBr_3 bei verschiedenen Temperaturen (260 K bis 300 K) Thioauratkomplexe in wässrigem Medium Raman-spektrometrisch nachzuweisen, schlugen fehl. Bei der Reaktion von Goldhalogeniden mit Sulfidlösungen unter Stickstoffatmosphäre lief stets eine Redox-Reaktion ab, die



zum elementaren Gold und verschiedenen niederen Sulfanen
führte, z.B.:

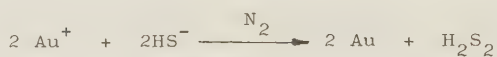


Tabelle 28: Raman-Frequenzen einfacher Schwefel-Wasser-
stoff-Verbindungen (Werte in cm^{-1})^{5,158}).

HS^-	H_2S	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_5	H_2S_6	H_2S_7	H_2S_8
					149	149	149	149
				185	184	185	185	185
			210					
					217	217	217	217
				229				
					242	242	242	242
					439	439	439	439
				450				
					464	464	464	464
			483	483	485	484	484	484
		509						
			862	862	861	862	862	862
		883						
	1236							
			2502	2501	2498	2500	2500	2500
		2509						
2575								
	2615							
	2632							

8. Experimenteller Teil

8.1.1.1. NH_4CuSO_3 (Pulver)

60 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden in 180 ml Wasser (340 K) gelöst und 180 ml NH_3 -Lösung (Dichte 0,91 g/cm³) zugegeben. Dann leitet man unter Rühren einen lebhaften Strom SO_2 durch die Lösung, bis sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag gebildet hat. Man filtriert ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser, Alkohol, Äther und trocknet im Exsikkator über KOH.

Ausbeute: 37 g (95 % der Theorie).

8.1.1.2. NH_4CuSO_3 (Einkristalle)

8.1.1.2.1. Züchtung aus wäßriger Lösung

Man gibt in einem Schlenkrohr (Länge: 30 bis 40 cm) unter Stickstoff zu 60 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 80 ml Wasser (350 K) langsam 270 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung (34 %, Dichte 1,18 g/cm³) zu und läßt die Reaktionslösung auf dem Wasserbad langsam abkühlen. Am Boden des Schlenkrohrs beginnt Ammoniumkupfer(I)-sulfit-hydrat in farblosen quadratischen Säulen auszukristallisieren. Man neigt das Schlenkrohr etwa 10° gegen die Senkrechte, damit sich eine langsame Konvektion einstellen kann. Etwa 2 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche setzt man Impfkristalle

ein. Man fängt mit einem Glaslöffel in der Lösung entstandene Kristalle auf. Sie bilden sich an der Phasengrenze Lösung - Stickstoffatmosphäre und werden - bis sie etwa 1 mm im Durchmesser erreicht haben - von Adhäsionskräften an der Oberfläche der Lösung gehalten.

8.1.1.2.2. Gelkristallisation

Da die in der Literatur¹⁶¹⁾ beschriebenen Gelkristallisationen beim NH_4CuSO_3 nicht zum Erfolg führten, wurde ein neues Verfahren entwickelt:

Man verdünnt die handelsübliche "Wasserglaslösung" mit dest. Wasser auf die Dichte 1,06 bis 1,07 g/cm³. 5 ml dieser verdünnten Natriumsilikatlösung verrührt man rasch mit 5 ml 1n Essigsäure und 10 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung (34 %), gießt diese Lösung in ein großes Reagenzglas (ca. 2 cm Durchmesser), das sich in einem Wasserbad (330 K) befindet. Nach 10 bis 20 min ist die vorher klare Lösung geliert und trübe geworden. Man überschichtet vorsichtig mit einem Gemisch aus 3 ml verdünnter Natriumsilikatlösung und 3 ml 1n Essigsäure. Nach Erstarren dieser zweiten Schicht (2 bis 4 h), gibt man eine Lösung aus 5 ml verdünnter Natriumsilikatlösung, 5 ml 1n Essigsäure und 3 ml gesättigte CuSO_4 -Lösung zu.

Das Reagenzglas muß mit einem Gummistopfen verschlossen werden. Nach 1 bis 2 Tagen sind die ersten NH_4CuSO_3 -Kristalle zu erkennen. Die Reaktion ist nach 2 bis 4 Wochen beendet.

Man sprengt das Reagenzglas dann ringweise ab und trennt die

Kristalle mechanisch vom Gel ab, wäscht kurz in Aceton und trocknet die Kristalle an der Luft.

8.1.2. ND_4CuSO_3 (Pulver)

Das ND_4CuSO_3 wird entsprechend dem NH_4CuSO_3 -Pulver (mit D_2O , ND_3 und CuSO_4 statt H_2O , NH_3 und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) hergestellt.

8.1.3. KCuSO_3 (Pulver)

Man gibt unter kräftigem Rühren 5,0 g Kupfer(II)-acetat und 17,5 g Kaliumcarbonat zu 250 ml Wasser (340 K) und leitet SO_2 durch die Lösung. Es fällt ein weißlicher, kristalliner Niederschlag aus, der mit wenig kaltem Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet wird.
Ausbeute: 4,1 g (90 % der Theorie).

8.1.4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Einkristalle dieser grünen Verbindung entstehen im Reaktionsraum über den NH_4CuSO_3 -Kristallen bei der Umsetzung von Cu^{2+} mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ im Gel (Vergl. Abschnitt 8.1.1.2.).
In Gelen höherer Dichte (1,10 bis 1,08 g/cm³) bilden sich

quadratische Säulen, in Gelen geringerer Dichte (1,08 bis 1,06 g/cm³) rechteckige Blättchen.

8.1.5. Au₂S

Das Au₂S wurde nach einer modifizierten Vorschrift von HOFFMANN und KRÜSS¹⁶²⁾ hergestellt.

0,5 g Goldpulver werden mit 9 ml konz. HNO₃ und 3 ml konz. HCl aufgelöst und vorsichtig mit konz. NH₃-Lösung versetzt, bis sich kein schmutziggelber Niederschlag ("Knallgold"¹⁶³⁾) mehr bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig gesättigter KCN-Lösung unter Bildung von [Au(CN)₂]⁻ wieder aufgelöst. Durch die Lösung (ca. 20 ml) leitet man H₂S bis zur Sättigung ein, tropft 5 ml konz. HCl zu und erhitzt unter Rückfluß auf 350 bis 360 K. Den entstandenen schwarzbraunen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit wenig dest. Wasser, Äthanol, Äther und trocknet über P₂O₅.
Ausbeute: 0,4 g (ca. 70 % der Theorie).

8.1.6. [AuS₂]³⁻ in wäßriger Lösung

In eine eisgekühlte Lösung von 8 ml 2n NaOH-Lösung wird bis zur Sättigung H₂S eingeleitet und dann 37 mg Au₂S unter Rühren und Stickstoff zugegeben. Die Lösung färbt sich leicht gelblich und wenig elementares Gold schlägt sich auf dem Magnetührstab nieder. Man läßt die Lösung sich langsam (in ca.

2 h) auf Raumtemperatur erwärmen.

Der Komplex $[\text{AuS}_2]^{3-}$ zersetzt sich nach ca. 14 h wieder zu Au_2S und HS^- .

8.2.1. Analysenmethoden

Kalium

Kalium wird flammenphotometrisch mit dem Flammenphotometer EPPENDORF der Firma NETHELER & HINZ bestimmt. Man wiegt 100 mg KCuSO_3 ein, schließt mit konz. HNO_3 auf, verkocht die überschüssige Salpetersäure und verdünnt die Lösung auf 100 ml. Mit Hilfe einer Eichkurve (KCl-Lösungen) wird der Gehalt an Kalium bestimmt.

Schwefel

a) Sulfit

Von Verbindungen, die Sulfit enthalten, werden 100 mg Substanz in 150 ml Wasser aufgeschlämmt und in der Hitze mit 2 ml konz. HNO_3 versetzt. Man gibt 10 ml konz. HCl zu und engt auf 20 % des Ausgangsvolumens ein. Anschließend wird auf 200 ml verdünnt und 5 ml 2n HCl zugegeben, bis fast zum Sieden erhitzt und das Sulfat mit einer 5 % BaCl_2 -Lösung gefällt. Das BaSO_4 wird gravimetrisch bestimmt¹⁶⁴⁾.

b) Sulfid

Hier wird mit 7,5 ml konz. HNO_3 und 2,5 ml konz. HCl 100 mg der Substanz aufgeschlossen. Das Sulfat wird wie bei der Sulfitbestimmung (s.o.) als BaSO_4 bestimmt.

Kupfer

Kupfer wird aus salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Harnstoff elektrolytisch abgeschieden und gravimetrisch bestimmt (164).

Wasserstoff und Stickstoff^{*)}

Die Bestimmungen des Wasserstoffs und Stickstoffs erfolgten nach den bekannten Methoden der Mikroelementaranalyse.

Gold

Gold wurde bei etwa 670 K im Tiegelofen unter Luftzutritt aus Au_2S durch thermische Zersetzung elementar abgeschieden und ausgewogen.

8.2.2. Analysenergebnisse

<u>KCuSO_3</u>	K	Cu	S	
Theorie	21,40	34,77	17,55	(%)
Gefunden	22,3	34,4	17,0	(%)

<u>$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</u>	N	H	Cu	S	
Theorie	3,68	2,37	41,58	16,79	(%)
Gefunden	3,3	2,5	41,3	17,5	(%)

<u>Au_2S</u>	Au	S	
Theorie	92,47	7,53	(%)
Gefunden	92,7	6,3	(%)

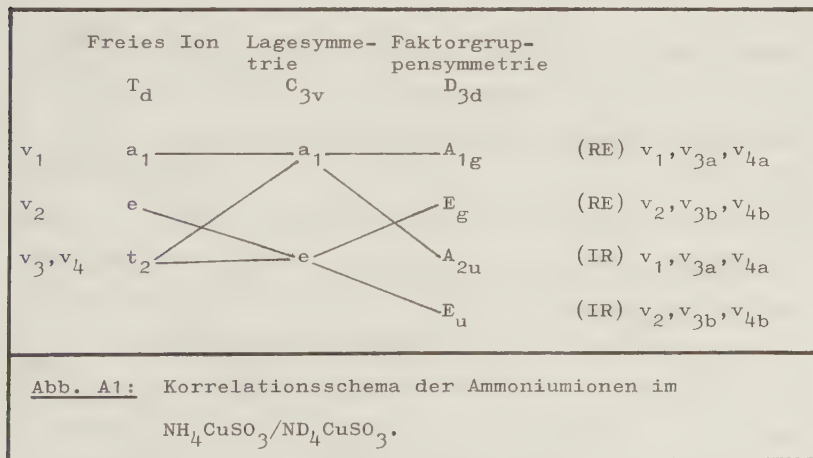
^{*)} Fr $\ddot{\text{u}}$. Hertel und Herrn Bzirs $\acute{\text{c}}$ ky danke ich f $\ddot{\text{u}}$ die Ausf $\ddot{\text{u}}$ hrung der Bestimmungen.

9. ANHANG

9.1. Ansatz zur Normalkoordinatenanalyse (FG-Matrix-Methode)

9.1.1. Vorbemerkung

Im NH_4CuSO_3 bzw. ND_4CuSO_3 besetzen die Ammoniumionen Punktlagen der Lagesymmetrie C_{3v} . Die Symmetrie der Elementarzelle führt zur Faktorgruppensymmetrie D_{3d} . Für die inneren Schwingungen gilt:



Läßt man die Korrelationskopplung zwischen symmetrieäquivalenten Ammoniumionen außer Betracht (Lagesymmetrie-Näherung), so besitzt das Potential der Umgebung C_{3v} Symmetrie. Dann läßt sich der Beitrag der kinetischen Energie zu den Schwingungseigenwerten der NH_4^+ - bzw. ND_4^+ -Ionen durch Lösen der Säkulardeterminante:

$$\left[\bar{G}(C_{3v}) \bar{F}(T_d) - \lambda_i \bar{E} \right] = 0 \quad \text{FG (1)}$$

näherungsweise bestimmen. $\bar{F}(T_d)$ ist hier die Kraftkonstantenmatrix des unverzerrten Tetraeders, $\bar{G}(C_{3v})$ die Matrix der kinetischen Energie der nach C_{3v} verzerrten Ammoniumionen, $\bar{E}$ soll die Einheitsmatrix darstellen.

Für die Lösungen λ_i des Eigenwertproblems gilt:

$$\lambda_i = \frac{4\pi^2 \cdot c^2 \cdot v_i^2}{N_L}$$

oder

$$v_i = 1302,83 \sqrt{\lambda_i} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

wobei c , die Lichtgeschwindigkeit, in cm/sec, v_i in cm^{-1} gemessen wird und N_L die Avogadro-Loschmidt-Konstante ist.

Würde man in Gleichung FG (1) die $\bar{F}(T_d)$ -Matrizen durch $\bar{F}(C_{3v})$ -Matrizen ersetzen, so ließen sich die Erwartungswerte den beobachteten Frequenzen sicher soweit annähern, daß die resultierende Differenz innerhalb der Abweichung liegt, die von der unberücksichtigten Anharmonizität, Fermiresonanz, Korrelationskopplung und H-Brückenbindung herrührt.

Da aber bisher in der Literatur kein Kraftkonstantensatz für nach C_{3v} verzerrte NH_4^+ - bzw. ND_4^+ -Ionen vorliegt, wurden als Startwerte plausible Kraftkonstanten des Ammoniumions aus der Literatur übernommen²⁶⁾.

9.1.2. Symmetriekoordinaten

Die inneren Koordinaten wurden in Anlehnung an die übliche

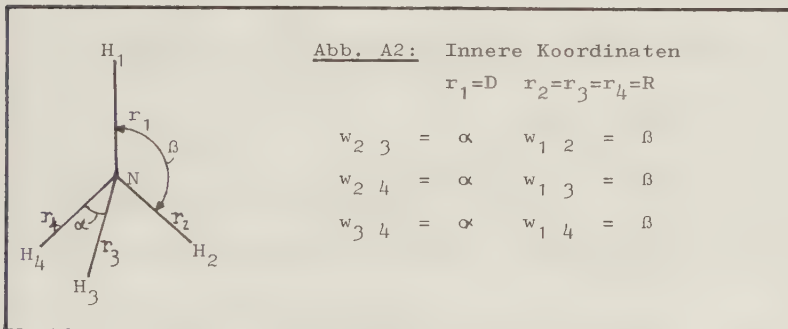
Nomenklatur bezeichnet³¹⁾ (vergl. Abb. A2).

Wie sich leicht zeigen läßt, besteht zwischen α und β der Zusammenhang:

$$\cos \alpha = 1 - 1.5 \sin^2 \beta \quad \text{FG (2)}$$

Aus FG (2) folgt

$$\frac{d(\cos \alpha)}{d\beta} = -3 \sin \beta \cos \beta$$



mit
$$\frac{d(\cos \alpha)}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\beta} = -\sin \alpha \cdot \frac{d\alpha}{d\beta}$$

wird
$$k = \frac{d\alpha}{d\beta} = \frac{3 \sin \beta \cdot \cos \beta}{\sin \alpha} \quad \text{FG (3)}$$

Damit gilt die einfache Verknüpfung der Winkeländerung von α und β (Winkelredundanz):

$$\Delta \alpha = \frac{3 \sin \beta \cdot \cos \beta}{\sin \alpha} \cdot \Delta \beta \quad \text{FG (3a)}$$

Bei einer Verzerrung von β um mehr als 5° wird die Abweichung von der zumeist angenommenen Vereinfachung^{32,38)} $\Delta \alpha = -\Delta \beta$ bereits merklich, so daß es bei der allgemeinen Ableitung für die Verzerrung der Ammoniumgruppe vernünftig ist, die exakte Abhängigkeit einzusetzen.

Abb. A3:

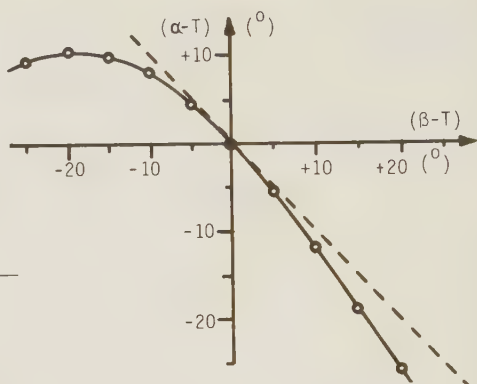
Abhängigkeit der
Winkel α und β :

$(\alpha-T) = f(\beta-T)$,
wobei T (109,471°)
der Tetraederwin-
kel ist.

$\Delta\alpha = -\Delta\beta$ - - - -

Berechnet nach

Gleichung FG (3a) ○-○-○



Eine Linearkombination der inneren Koordinaten I führt zur
Symmetriekoordinaten S_i (vergl. Tab. A2):

$$S_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^n \chi_i(R_n) R I_1 \quad \text{FG (4)}$$

$\chi_i(R)$ ist der Charakter der Symmetrioperation (R) in der
Symmetrierasse der jeweiligen Symmetriekoordinate. Durch R
wird I_1 in I_n übergeführt,

$$R I_1 = I_n \quad \text{FG (5)}$$

n ist die Zahl der äquivalenten Elemente eines Satzes inne-
rer Koordinaten. Die Summation über n muß nicht über alle
Symmetrioperationen der Gruppe erfolgen, sondern nur über
eine Untergruppe der Gruppe. Dadurch werden mit einem er-
zeugenden Element alle restlichen erzeugt. $\frac{1}{N}$ ist der Nor-
mierungsfaktor (vergl. Tab. A1).

Tabelle A1: Verknüpfungstafel der inneren Koordinaten

Erzeugendes Element	I	c_3^1	c_3^2	σ_{v_1}	σ_{v_2}	σ_{v_3}
r_1	r_1	r_1	r_1	r_1	r_1	r_1
r_2	r_2	r_3	r_4	r_3	r_2	r_4
r_3	r_3	r_4	r_2	r_2	r_4	r_3
r_4	r_4	r_2	r_3	r_4	r_3	r_2
w_{23}	w_{23}	w_{34}	w_{24}	w_{23}	w_{24}	w_{34}
w_{34}	w_{34}	w_{24}	w_{23}	w_{24}	w_{34}	w_{23}
w_{14}	w_{14}	w_{12}	w_{13}	w_{14}	w_{13}	w_{12}
w_{12}	w_{12}	w_{13}	w_{14}	w_{13}	w_{12}	w_{14}
w_{24}	w_{24}	w_{23}	w_{34}	w_{34}	w_{23}	w_{24}
w_{13}	w_{13}	w_{14}	w_{12}	w_{12}	w_{14}	w_{13}

Tabelle A2: Symmetriekoordinaten

Erzeugendes Element	Symmetrie- koordinate
(D) r_1	$S_1(A_1) = r_1$
(R) r_2	$S_2(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_2 + r_3 + r_4)$
(β) w_{12} und (α) w_{34}	$S_{3a}(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (w_{12} + w_{13} + w_{14})$ $S_{3b}(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (w_{34} + w_{24} + w_{23})$ $S_3(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3(1+K^2)}} (w_{12} + w_{13} + w_{14} + K(w_{34} + w_{24} + w_{23}))$
(R) r_2 ($r_3 - r_4$)	$S_4^a(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_2 - r_3 - r_4)$ $S_4^b(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_3 - r_4)$
(β) w_{12} ($w_{13} - w_{14}$)	$S_5^a(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2w_{12} - w_{13} - w_{14})$ $S_5^b(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (w_{13} - w_{14})$
(α) w_{34} ($w_{24} - w_{23}$)	$S_6^a(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2w_{34} - w_{24} - w_{23})$ $S_6^b(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (w_{24} - w_{23})$

$$\frac{1}{K} = K = \frac{\sin(\arccos(1 - 1,5 \sin^2 \beta))}{3 \sin \beta \cdot \cos \beta}$$

$$L = -\frac{1}{\sqrt{3(1+K^2)}}$$

Wenn man für $\frac{1}{N} \cdot \chi_{in}(R) = U_{in}$ FG (6)

setzt, so gilt
$$\begin{pmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_i \\ \vdots \\ S_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{1n} \\ \vdots & \bar{U} & \vdots \\ U_{i1} & \dots & U_{in} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_i \\ \vdots \\ I_n \end{pmatrix}$$
 FG (7)

oder kürzer: $\bar{S} = \bar{U}I$ FG (8)

9.1.3. Redundanz

Bereits durch einfache geometrische Überlegung folgt, daß eine Redundanz der Bindungswinkel an einem Atom stets dann vorliegt, wenn von ihm mehr als drei Bindungen ausgehen. Es bleibt noch zu bestimmen, in welcher Rasse der Symmetriekoordinaten die Redundanz liegt.

In der Tabelle A2 ist das Ergebnis schon vorweggenommen. Mit Hilfe der Symmetriekoordinaten (unter Berücksichtigung der Entartung) würde man eine Darstellung $\Gamma = 4 A_1 + 3 E$ erhalten, während nach der Korrelationsmethode eine Darstellung mit $\Gamma = 3 A_1 + 3 E$ gefordert ist. Da also die gesuchte Redundanz in den Symmetriekoordinaten der Rasse A_1 liegen und sie die Abhängigkeit der Winkel α und β (vergl. FG (2) ff) beschreiben muß, sind die entsprechenden Symmetriekoordinaten S_{3a} und S_{3b} .

Aus der Tabelle A2 läßt sich mit der Relation FG (7) bzw. FG (8) die $\bar{U}$ -Matrix gewinnen (vergl. Tab. A3).

Aus den Symmetriekraftkonstanten F_{ij} im Tetraeder²⁶⁾ gewinnt man die Kraftkonstanten f_i bzw. f_{ij} , aus denen man die

$\bar{f}$ -Matrix bildet, die mit $\bar{U}$ transformiert wird:

$$\bar{F} = \bar{U} \bar{f} \bar{U}^t \quad \text{FG (9)}$$

Entsprechend den tabellierten $\bar{g}$ -Matrixelementen bestimmt man die $\bar{g}$ -Matrix, aus der man wieder mit Hilfe von $\bar{U}$ die $\bar{G}$ -Matrix bildet:

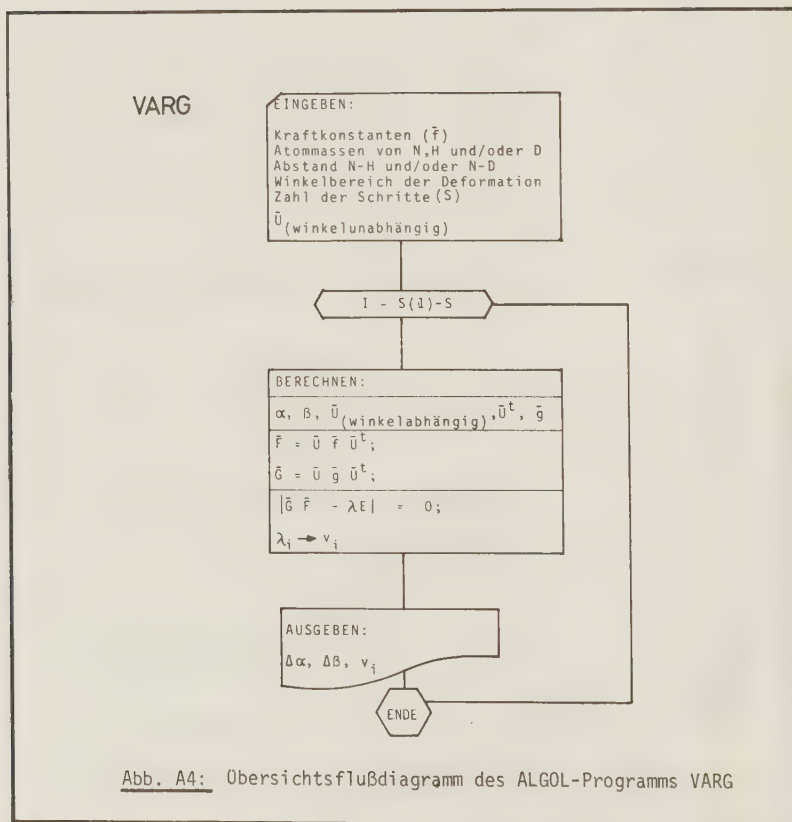
$$\bar{G} = \bar{U}^t \bar{g} \bar{U} \quad \text{FG (10)}$$

Läßt man die $\bar{F}$ -Matrix unverändert und berechnet jeweils für neue Winkel α und β die $\bar{G}$ -Matrix und löst das Eigenwertproblem (vergl. FG (1)), so erhält man den Einfluß der kinetischen Energie auf den Frequenzgang der inneren Schwingungen der Ammoniumgruppe in Abhängigkeit von der Winkelverzerrung (vergl. Abb. 20, Abb. 32 und Tab. A4).

Tabelle A3: $\bar{U}$ -Matrix										
	r_1	r_2	r_3	r_4	w_{23}	w_{34}	w_{14}	w_{12}	w_{24}	w_{13}
s_1	1									
s_2		$\frac{1}{13}$	$\frac{1}{13}$	$\frac{1}{13}$						
s_3					L·K	L·K	L	L	L·K	L
s_4^a		$\frac{2}{16}$	$-\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{16}$						
s_5^a							$-\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$		$-\frac{1}{16}$
s_6^a					$-\frac{1}{16}$	$\frac{2}{16}$			$-\frac{1}{16}$	
s_4^b			$\frac{1}{12}$	$-\frac{1}{12}$						
s_5^b							$-\frac{1}{12}$			$\frac{1}{12}$
s_6^b					$-\frac{1}{12}$				$\frac{1}{12}$	

9.1.4. Programm VARG

Um die Rechnungen, die notwendig sind, den Frequenzgang zu ermitteln, nicht von Hand ausführen zu müssen, wurde ein ALGOL-Programm VARG für die CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg geschrieben (vergl. Abb. A4).



Das Programm VARG enthält die Möglichkeit, die Frequenzen für NH_4^+ und/oder ND_4^+ zu berechnen.

9.2. Kurvenanalyse (Programm SIR RAMAN)

Schon bei früheren Untersuchungen¹⁰⁶⁾ zeigte es sich, daß bei überlappenden Banden - besonders, wenn sie große Halbwertsbreiten und unterschiedliche Intensitäten besitzen - sich visuell die Frequenzlagen und Intensitäten nicht bestimmen ließen. Die Raman-Spektren schienen im Gegensatz zu den IR-Spektren^{168,169)} analytisch einfacher zu erfassen sein.

Der weitverbreitete Analog-Rechner der Fa. DuPont (Curve Resolver, Modell 310) benutzt bei der Profilanalyse eine einfache GAUSS-Funktion¹⁷⁰⁻¹⁷⁵⁾:

$$\text{Int.} = \text{Int.}_{\text{max}} \cdot \exp(-b^2 \cdot (v - v_{\text{max}})^2)$$

In der Nähe des Intensitätsmaximums von Raman-Banden beschreibt dieser Ansatz gut den Kurvenverlauf, in den Flanken nimmt die Intensität der beobachteten Banden jedoch langsamer als berechnet ab. Die Verbreiterung des Bandenfußes tritt besonders in Spektren von Flüssigkeiten und Festkörpern auf.

Da die Spaltfunktionen moderner Monochromatoren sich bei hinreichend kleinem Spalt durch eine GAUSS-Funktion beschreiben lassen und man für eine ungestörte Bande im Raman-Effekt theoretisch eine LORENTZ-Kurve finden sollte¹⁷⁶⁾, liegt es nahe, eine einfache GAUSS-LORENTZ-Produktfunktion als Näherung zu verwenden¹⁷⁷⁾:

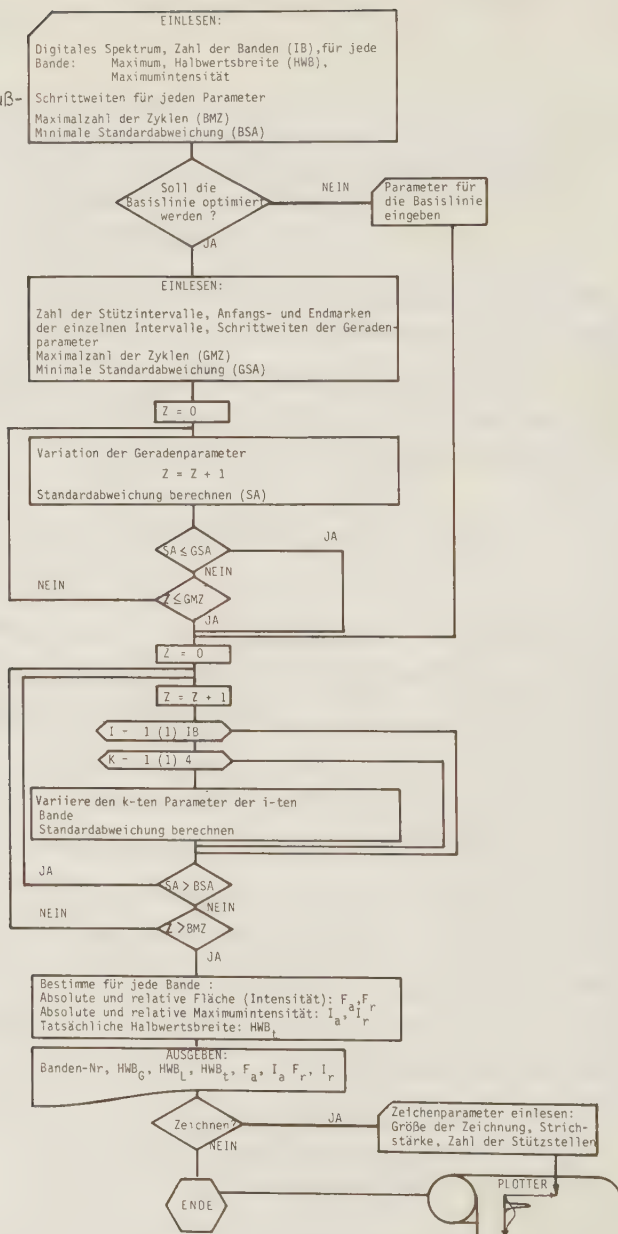
$$\text{Int.} = \text{Int.}_{\text{max}} \cdot \exp(-b^2 \cdot (v - v_{\text{max}})^2) \cdot (1 + c^2 \cdot (v - v_{\text{max}})^2)^{-1}$$

Für diese Funktion wurde das ALGOL-Programm SIR RAMAN (mit

Abb.A5:

SIR RAMAN

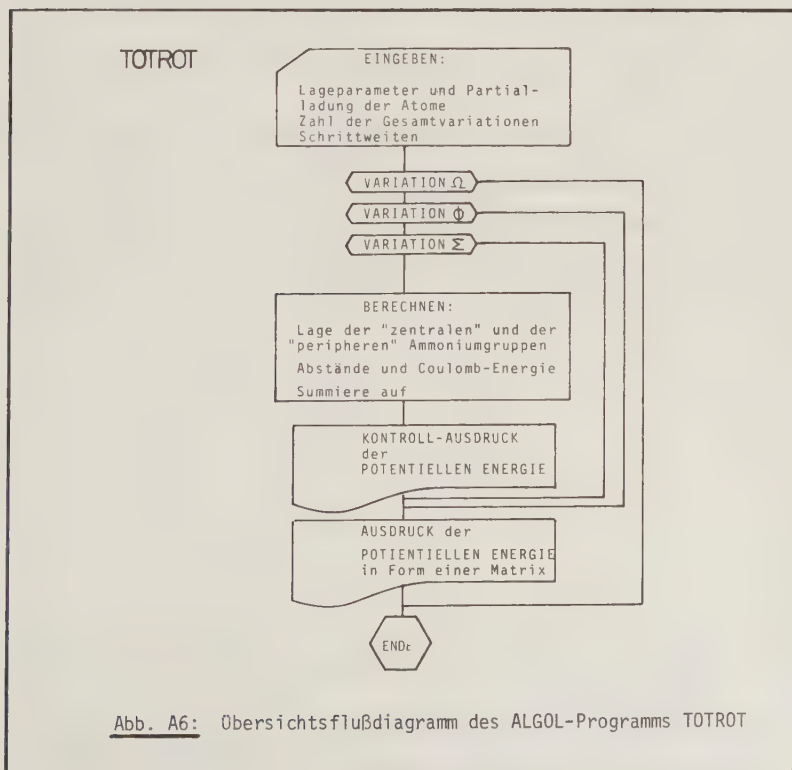
Übersichtsfluß-
diagramm



angeschlossenem Plotterteil) geschrieben, das die vier Parameter, $\text{Int.}_{\max}$, b , c und $v_{\max}$ nacheinander in Schritten variiert und den besten Wert (kleinste Standardabweichung) für die folgenden Variationen festhält. Abb. 5 zeigt das Übersichtsflußdiagramm.

In der Literatur¹⁷⁸⁻¹⁸¹⁾ sind noch eine Vielzahl weiterer Lösungswege beschrieben, die jedoch zu aufwendig waren.

9.3. Programm TOTROT



Wie in den Abschnitten 2.1.5.1. und 2.1.5.2. erwähnt, wurde zur Ermittlung der elektrostatisch günstigsten Orientierung das ALGOL-Programm TOTROT geschrieben. Abb. A6 zeigt das Übersichtsflußdiagramm.

9.4. Röntgenographische Untersuchungen

(Pulveraufnahmen von NH_4CuSO_3 , ND_4CuSO_3 und KCuSO_3)

Die Indizierung der Pulveraufnahmen erfolgte nach den üblichen Methoden. Zur Korrektur der Filmschrumpfung wurde als innerer Standard $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. Merck) - a-Gitterkonstante = 785,68 pm - benutzt. Zur Standardisierung, Gitterkonstantenbestimmung und -verfeinerung, Berechnung der d-Werte etc. stand das FORTRAN-Programm POWDER^{*)} zur Verfügung. Für ND_4CuSO_3 wurden zusätzlich mit dem FORTRAN-Programm INTENS^{**)} die Intensitäten der Reflexe berechnet.

*) Programm POWDER von Dr. M. Dräger, Universität Mainz, modifiziert von Dipl. Chem. W. Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg

***) Programm INTENS von J. Heine, Stand Juni 1974, Universität Erlangen-Nürnberg

h	k	l	Intensität ^{*)} (berechnet)	NH ₄ CuSO ₃ $\sin^2 \varphi \cdot 10^5$		ND ₄ CuSO ₃ $\sin^2 \varphi \cdot 10^5$		Intensität (geschätzt)
				gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	
0	0	3	5,8	999	992	989	994	8
1	0	1	10,0	2798	2788	2787	2785	10
0	1	2	5,0	3123	3119	3120	3117	9
0	0	6	0,9	3960	3968	3980	3978	3
1	0	4	4,2	4430	4442	4458	4443	4
0	1	5	0,5	5440	5433	--	--	-
1	1	0	5,9	8042	8034	8032	8024	9
1	0	7	8,0	9082	8089	8103	8089	9
0	0	9	0,3	--	--	--	--	-
1	1	3	1,9	9016	9026	9031	9014	7
0	1	8	0,1	9737	9732	--	--	-
0	2	1	<0,1	--	--	--	--	-
2	0	2	2,8	11141	11153	--	--	-
1	1	6	0,3	12009	12002	12017	12002	<1
0	2	4	0,7	12475	12476	12483	12467	1
2	0	5	1,8	13472	13468	13467	13462	3
1	0	10	2,6	13680	13700	13741	13725	2
0	0	12	0,1	--	--	--	--	-
0	1	11	0,8	16026	16014	16046	16045	<1
0	2	7	0,3	--	--	--	--	-
1	1	9	0,7	16999	16962	16974	16975	1
2	0	8	0,2	17816	17766	--	--	-
2	1	1	0,3	18870	18857	18835	18834	1
2	2	2	1,3	19190	19187	--	--	-
2	1	4	0,4	--	--	--	--	-
1	0	13	0,9	21308	21305	--	--	-
1	2	5	0,8	21510	21502	--	--	-
0	2	10	0,8	21724	21734	--	--	-
1	1	12	1,0	23906	23905	--	--	-
2	0	11	0,3	--	--	--	--	-
3	0	0	1,5	24114	24102	--	--	-
2	1	7	1,4	--	--	--	--	-
0	1	14	<0,1	--	--	--	--	-
0	0	15	<0,1	--	--	--	--	-
0	3	3	0,6	25071	25094	--	--	-

^{*)} Wurde nur für ND₄CuSO₃ berechnet; die geschätzten Intensitäten für NH₄CuSO₃ entsprechen denen des ND₄CuSO₃.

<u>KCuSO₃</u>					
			$\sin^2 \varphi \cdot 10^5$		Intensität (geschätzt)
h	k	l	gemessen	berechnet	
0	0	3	1131	1136	1
1	0	1	2846	2848	4
0	1	2	3234	3226	5
0	0	6	4550	4543	1
1	0	4	4753	4741	3
0	1	5	5873	5876	8
1	1	0	8179	8165	10
1	0	7	8916	8905	8
1	1	3	9303	9300	1
0	0	9	--	--	-
0	2	1	11024	11012	<1
2	0	2	11397	11391	<1
1	1	6	12719	12707	<1
0	2	4	12912	12905	2
2	0	5	14052	14041	2
1	0	10	15359	15340	1
0	2	7	17085	17069	1
0	1	11	18007	17799	2
0	0	12	--	--	-
1	1	9	18393	18386	1
2	0	8	--	--	-
2	1	1	19182	19177	<1
1	2	2	19558	19556	1
2	1	4	--	--	-
1	2	5	22210	22206	<1
0	2	10	23503	23505	1
1	0	13	24039	24047	<1
3	0	0	24497	24494	1
2	1	7	25247	25234	2
3	0	3	25636	25630	<1
2	0	11	--	--	-
1	1	12	26341	26335	1

9.5. Justieren von optisch einachsigen Einkristallen

Die Justierung des NH_4CuSO_3 -Einkristalls (optisch einachsig) relativ zum Laserstrahl wurde mit einem Analysator geprüft, der im Strahlengang des Lichts im Probenraum des Raman-Spektrometers hinter dem Kristall angebracht wurde. Die Durchlassrichtung des $\mathcal{L}$ -Vektors des Analysators stand senkrecht auf der des $\mathcal{L}$ -Vektors des Laserstrahls. Bei guter Justierung erhält man so, wenn man in Richtung der dreizähligen Achse einstrahlt, das Achsenbild des Kristalls mit den "Skiodromen" ("Schattenläufern") und mit dem stark geschwächten Laserstrahl im Zentrum²⁹⁾.

10. Meßmethoden

10.1. Aufnahme der Spektren

IR-Spektren⁺¹⁾

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 621 aufgenommen. Als Matrixmaterial für Preßlinge diente KBr; daneben wurden Nujol- Tripen- und KEL-F-Dispersionen der Substanzen (eingebettet zwischen KBr-Scheiben) vermessen. Im FIR-Bereich wurden die Proben mit einem Fourier-Spektrometer Polytec FIR-30 als Polyäthylen-Preßlinge (Vestolen 6016) untersucht.

Für Tieftemperaturmessungen im IR- und FIR-Bereich wurde die modifizierte⁺²⁾ Tieftemperaturzelle VLT-2 (mit Temperaturregeleinheit TEM 1C) der Fa. Beckmann-RIIC Ltd. verwendet. Als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff.

Raman-Spektren

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer CARY 82 (Dreifachmonochromator und Vormonochromator) durchgeführt.

+1) Für die Aufnahme von IR-Spektren danke ich Frau Simon.

+2) An dieser Stelle möchte ich mich bei den Herren Weninger, Hertwig und Sperk, mechanische Werkstatt und Herrn Mayer, Elektronikwerkstatt, für die große Geduld und die schnelle, präzise Ausführung der Änderungswünsche und Neukonstruktionen bedanken.

Die Probenanregung erfolgte mit einem Kr^+ - bzw. Ar^+ -Laser der Fa. Spectra Physics.

Die Polarisationsrichtung des Erregerlichts wurde mit einem Polarisationsdreher Modell 310-21 der Fa. Spectra Physics gedreht und mit einer Polarisationsfolie der Fa. Spindler und Hoyer analysiert⁺³⁾.

Für Raman-Spektren bei Temperaturen unter Raumtemperatur wurde eine modifizierte Tieftemperatureinheit DISPLEX-TM (geschlossener Heliumkreislauf) mit Automatic Temperature Controller der Fa. Air Products and Chemicals⁺⁴⁾ verwendet.

Es werden in dieser Arbeit unkorrigierte Temperaturwerte benutzt. Um Aufheizeffekte gering zu halten, wurde nur mit geringer Laserleistung bei den Raman-Spektren (10 - 15 mW, unfokussiert) gemessen und auf geringen Druck (10^{-5} - 10^{-6} Torr) sowie guten Wärmekontakt zwischen dem Kühlfinger und der Probenhalterung geachtet. Die gegen ein Eisbad gemessenen Temperaturdifferenzen dürften um 5 - 10 % zu hoch liegen.

Eine Einkristall- und eine rotierende Probenhalterung für Festkörper wurden selbst konstruiert.

UV-Spektren

Die Messungen im UV- und NIR-Bereich wurden mit einem Spek-

⁺³⁾ Für das zeitweise Überlassen dieser beiden Geräte danke ich Prof. Dr.-Ing. M. Schaldach (Department für Biomedizinische Technik der Universität Erlangen-Nürnberg).

⁺⁴⁾ Den Herren Prof. Dr.-Ing. H. Behrens, Prof. Dr. R. D. Fischer und Prof. Dr. J. Ellermann danke ich für die Möglichkeit, die Messungen durchzuführen.

tralphotometer Beckmann DK 2A aufgenommen. Bei den Einkristalltransmissionsspektren wurden einfache Metallblenden als Kristallträger in den Strahlengang gebracht. Zweiteilige Flüssigkeitsküvetten (Helma) kamen bei Flüssigkeitsmessungen zur Anwendung. Als Weißstandard bei den Reflexionsspektren diente MgO .

10.2. Thermoanalytische Messungen

Thermoanalytische Messungen bei Temperaturen $> 300 \text{ K}$ wurden mit dem Differential Thermal Analyser, Modell 900⁺⁵⁾ und Modell 990⁺⁶⁾ und Thermogravimetric Analyser, Modell 950⁺⁵⁾ der Fa. DuPont durchgeführt. Für simultan-thermoanalytische Untersuchungen (STA) im Temperaturbereich $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ wurde das Modell 429-STA 429 der Fa. Netsch benutzt⁺⁵⁾.

10.3. Röntgenographische Pulveraufnahmen

Pulveraufnahmen wurden an einem Pulverdiffraktometer der Fa.

⁺⁵⁾ Für die Messungen danke ich den Herren Dipl. Chem. P. Hilfrich und Dipl.-Chem. D. Wagner.

⁺⁶⁾ Den Herren Dipl.-Min. R. Fischer und Dipl.-Min. J. Springer (Mineralogisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg) danke ich für diese Messungen.

Philips PW 1050/25 mit Cu-K_{α} -Strahlung⁺⁶⁾ und mit Cu-K_{α} -Strahlung am Kristalloflex 4 der Fa. Siemens⁺⁷⁾ aufgenommen. Alle Aufnahmen, die photometrisch ausgewertet wurden, wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm "Doneo" (Fa. Adox) hergestellt. Die Vermessung der Filme erfolgte am Guinier-Viewer der Fa. Enraf-Nonius.

10.4. Elektronenrastermikroskopaufnahmen

Die Aufnahmen wurden an einem Elektronenrastermikroskop der Fa. Jeol (Werkstoffwissenschaften) angefertigt⁺⁸⁾.

10.5. Brechungsindizes

Der Brechungsindex wurde mit Hilfe verschiedener Referenzflüssigkeiten mit einem Refraktometer (nach Abbé) der Fa. Zeiss-Opton des Mineralogischen Instituts erstellt⁺⁹⁾.

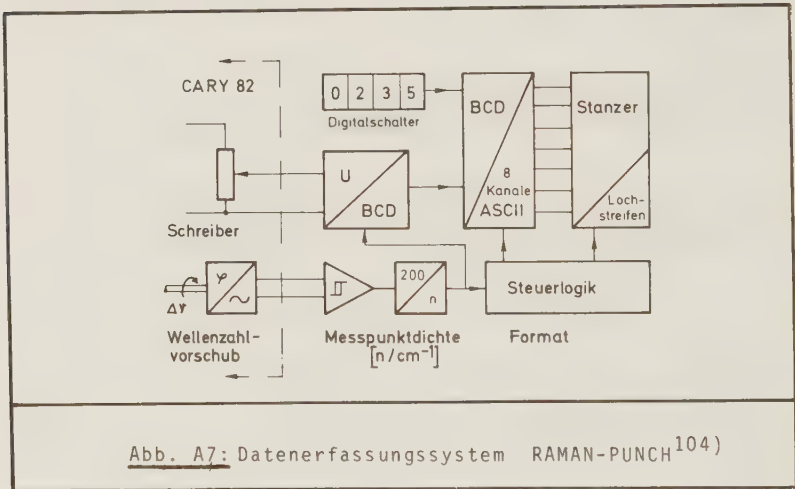
+7) Für die Anfertigung der Pulveraufnahmen danke ich Herrn Ludwig.

+8) Für die Mikroskopaufnahmen bedanke ich mich bei Frau Schuster (Werkstoffwissenschaften I).

+9) Prof. Dr. H. J. Kuzel (Mineralogie) danke ich für die Möglichkeit, in seinem Institut Messungen durchzuführen.

10.6. Digitalisierung der Raman-Spektren

Für analog registrierte Raman-Spektren fand ein Digitalisier-
tisch der Fa. D-MEC Anwendung. Die erhaltenen Lochstreifen
wurden an einem Kleinrechner, Honeywell H-316⁺¹⁰⁾, korrigiert
und in Form von Lochstreifen wieder ausgegeben.



Bei einigen Raman-Spektren konnte das von Herrn Dipl.-Phys.
H. Albrecht (Department für Biomedizinische Technik der
Universität Erlangen-Nürnberg) entwickelte Datenerfassungs-
system RAMAN-PUNCH mit einem angeschlossenen Lochstreifen-
stanzer Teleprint 1130 (Data Dynamics)⁺⁴⁾ benutzt werden
(vergl. Abb. A7¹⁰⁴⁾). Abb. A8 zeigt die Oszillographen-
schriebe¹⁰⁴⁾, die deutlich den nicht gleichmäßigen Vorschub
des Monochromators wiedergeben. Da der Meßpunktgeber direkt
auf der Antriebsachse sitzt, führt dies nicht zu einer
Störung der Messung.

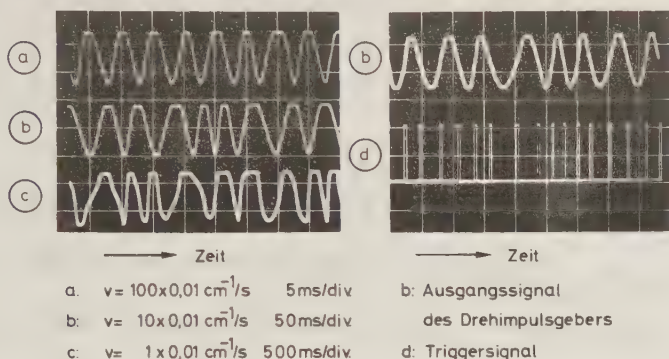


Abb. A8: Zeitliche Schwankungen der wellenzahlproportionalen Ausgangssignale des Drehimpulsgebers¹⁰⁴⁾

Herrn Dipl.-Chem. Dr. D. Messer danke ich für das Erstellen von Lochstreifeneinleseprozeduren für den Rechner CDC 3300 des Universitätsrechenzentrums der FAU, an dem die Kurvenanalyse mit dem ALGOL-Programm SIR RAMAN (vergl. Abschnitt 9.2.) ausgeführt wurde. Bei der graphischen Ausgabe der gemessenen und berechneten Spektren wurde der Plotter Benson 122 mit dem Steuergerät M-20 der Fa. Intertechnique benutzt (vergl. Abb. 51).

⁺¹⁰⁾ Herrn Dipl.-Phys. F. Pschenitzka (Werkstoffwissenschaften I) danke ich für die Hilfe am Digitalisier-
tisch und Kleinrechner.

11. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) J. B. ROGOJSKI, J. prakt. Chem. 53 (1851), 409.
- 2) K. OMORI, A. OKUWAKI, H. SUZUKI und T. OKABE,
Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966), 78.
- 3) T. OKABE, A. KANBE und S. MORI, Kogyo kagaku zasshi
(Tokio), 64 (1961), 2091.
- 4) F. HABASHI und R. DUGDALE, Metall 28 (1974), 129.
- 5) H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie
in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin (1966).
- 6) W. R. FENNER, H. A. HYATT, J. M. KELLAM und
S. P. S. PORTO, J. opt. Soc. Am. 63 (1973), 73.
- 7) E. J. STANSBURY, M. F. CRAWFORD und H. L. WELCH,
Can. J. Phys. 31 (1953), 954.
- 8) W. F. MURPHY, W. HOLZER und H. J. BERNSTEIN, Appl.
Spectrosc. 23 (1969), 211.
- 9) D. G. FOUCHE und R. K. CHANG, Appl. Phys. Letters
18 (1971), 579 und 20 (1972), 256.
- 10) C. M. PENNEY, L. M. GOLDMAN und M. LAPP, Nature Phys.
Sci. 235 (1972), 110.
- 11) B. NYBERG und P. KIERKEGAARD, Acta Chem. Scand.
22 (1962), 581.
- 12) P. KIERKEGAARD und B. NYBERG, Acta. Chem. Scand.
19 (1965), 2189.
- 13) H. BURZLAFF, Vorlesungsskript "Einführung in die Kristallographie", Erlangen (1972).
- 14) W. M. LATIMER und W. H. RODEBUSH, J. Am. Chem. Soc.
42 (1920), 1419.
- 15) C. A. COULSON, Research 10 (1957), 149.
- 16) W. C. HAMILTON und J. A. IBERS, Hydrogen Bonding in
Solids, W. A. Benjamin, Inc., New York (1968).
- 17) G. C. PIMENTEL und A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond,
W. H. Freeman and Company, San Francisco (1960), 206 ff.

- 18) W. H. BAUR, Acta Cryst. B 28 (1972), 1456.
- 19) S. C. WALLWORK, Acta Cryst. 15 (1962), 758.
- 20) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1964), 2. Aufl. .
- 21) W. H. BAUR, Trans. Amer. Cryst. Assoc. 6 (1970), 129.
- 22) G. C. PIMENTEL und A. L. McCLELLAN, Ann. Rev. Phys. Chem. 22 (1971), 347.
- 23) D. HADŽI, Pure Appl. Chem. 11 (1963), 435.
- 24) N. SHEPPARD, IR-Spectroscopy and Hydrogen Bonding, in D. HADŽI (Hrsg.), Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London (1959), 85.
- 25) R. FRIEDEMANN und G. GRÜNDER, Z. Chem. 13 (1973), 308.
- 26) K. B. HARVEY und N. R. McQUAKER, J. Chem. Phys. 55 (1971), 4396.
- 27) T. C. DAMEN, S. P. S. PORTO und B. TELL, Phys. Rev. 142 (1966), 570.
- 28) R. CLAUS, Dissertation, Universität München (1970).
- 29) W. KLEBER, Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin (1969), 10. Aufl. .
- 30) W. J. LEHMANN, J. Mol. Spectry. 7 (1961), 261.
- 31) S. D. ROSS, Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw Hill, London (1972).
- 32) P. GANS, Vibrating Molecules, Chapman and Hall, Science Paperback, London (1975).
- 33) L. A. WOODWARD, Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, At the Clarendon Press, Oxford (1972).
- 34) N. B. COLTHUP, L. H. DALY und S. E. WIBERLEY, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (1975), 2. Aufl. .
- 35) G. TURRELL, Infrared and Raman Spectra of Crystals, Academic Press, London (1972).
- 36) P. M. A. SHERWOOD, Vibrational Spectroscopy of Solids, At the University Press, Cambridge (1972).
- 37) M. M. SUSCHTSCHINSKIJ, Raman-Spektren von Molekülen und Kristallen, Heyden and Son, GmbH, Rheine (1974).

- 38) E. B. WILSON, J. C. DECIUS und P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGRAW Hill, New York (1955).
- 39) E. FERMI, Z. Phys. 71 (1931), 250.
- 40) J. P. MATHIEU und H. POULET, Spectrochim Acta 16 (1960), 690.
- 41) T. C. WADDINGTON, J. Chem. Soc. 1958, 4380.
- 42) Y. EBISUZAKI, J. Chem. Phys. 61 (1974), 3170.
- 43) N. E. SCHUMAKER und C. W. GARLAND, J. Chem. Phys. 53 (1970), 392.
- 44) H. S. GUTOWSKY, G. E. PAKE und R. BERSOHN, J. Chem. Phys. 22 (1954), 643.
- 45) B. MOROSIN, Acta Cryst. B 26 (1970), 1635.
- 46) J. R. DURIG und D. T. ANTION, Appl. Spectrosc. 24 (1970), 16.
- 47) V. W. MEYERS, J. Chem. Phys. 46 (1967), 4034.
- 48) R. C. PLUMB und D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. 23 (1955), 947.
- 49) J. P. MATHIEU, Compt. rend. (Paris) 240 (1955), 2508.
- 50) L. E. DRAIN, Discuss. Faraday Soc. 19 (1955), 200.
- 51) M. TREFLER und G. P. WILKINSON, Discuss. Faraday Soc. 48 (1969), 108.
- 52) E. O. SCHLEMPER, W. C. HAMILTON und J. J. RUSH, J. Chem. Phys. 44 (1966), 2499.
- 53) C. C. STEPHENSON, C. A. WULFF und R. O. LUNDELL, J. Chem. Phys. 40 (1964), 969.
- 54) L. COUTURE - MATHIEU und J. P. MATHIEU, J. Chim. Phys. 49 (1952), 226.
- 55) D. W. KYDON, H. E. PETCH und M. PINTAR, J. Chem. Phys. 51 (1969), 487.
- 56) R. BLINC und I. LEVSTEK, J. Phys. Chem. Solids 12 (1960), 295.
- 57) V. BRAJOVIC, H. BOUTIN, G. J. STAFFORD und H. PALEVSKY, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963), 617.
- 58) D. E. WOESSNER und B. S. SNOWDEN, Jr., J. Phys. Chem. 71 (1967), 952.
- 59) R. G. S. MORFEE, L. A. STAVELEY, S. T. WALTERS und D. L. WIGLEY, J. Phys. Chem. Solids 13 (1960), 132.

- 60) D. E. WOESSNER und B. S. SNOWDEN, Jr., J. Chem. Phys. 47 (1967), 378.
- 61) J. R. DURIG und D. J. ANTON, J. Chem. Phys. 51 (1969), 3639.
- 62) J. J. RUSH, T. I. TAYLOR und W. W. HAVENS, Jr., Phys. Rev. Lett. 5 (1960), 507.
- 63) R. C. PLUMB und D. R. HORNIG, J. Chem. Phys. 21 (1953), 366.
- 64) J. P. MATHIEU und L. COUTURE - MATHIEU, Compt. rend. (Paris) 233 (1951), 1595.
- 65) B. H. TORRIE, C. C. LIN, O. S. BINBREK und A. A. ANDERSON, J. Phys. Chem. Solids 33 (1972), 697.
- 66) E. O. SCHLEMPER und W. C. HAMILTON, J. Chem. Phys. 44 (1966), 4498.
- 67) R. E. RICHARDS und T. SCHAEFFER, Trans. Faraday Soc. 57 (1961), 210.
- 68) C. S. CHOI, J. E. MAPES und E. PRINCE, Acta Cryst. B 28 (1972), 1357.
- 69) D. PENOT, H. POULET und J. P. MATHIEU, Compt. rend. (Paris) 253 (1956), 1303.
- 70) E. WESTRUM und B. H. JUSTICE, J. Chem. Phys. 50 (1969), 5083.
- 71) J. M. JANIK, J. A. JANIK, A. BAJOREK und K. PARLINSKI, Phys. Status Solidi 2 (1965), 905.
- 72) J. A. JANIK, J. M. JANIK, J. MELLOR und H. PALEVSKY, J. Phys. Chem. Solids 25 (1964), 1091.
- 73) J. J. RUSS und T. I. TAYLOR, J. Phys. Chem. 68 (1964), 2534.
- 74) A. M. HEYNS und G. J. van SCHALKWYK, Spectrochim. Acta 29 A (1973), 1163.
- 75) J. R. DURIG und C. B. PATE, Spectrochim. Acta 28 A (1972), 1031.
- 76) K. B. HARVEY und N. R. McQUAKER, J. Chem. Phys. 55 (1971), 4390.
- 77) K. B. HARVEY und N. R. McQUAKER, Can. J. Chem. 49 (1971), 3272.
- 78) G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II - Infrared and Raman- Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand Reinhold Company, New York (1945).

- 79) R. M. BADGER und S. H. BAUER, J. Chem. Phys.
5 (1937), 839.
- 80) G. S. LANDSBERG und F. S. BARYSHANSKAJA, Izvest. Akad.
Nauk. S.S.S.R., ser. Fiz 10 (1946), 509,
zit. nach Lit. 24).
- 81) M. I. BATUEV, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., ser. Fiz
11 (1947), 339, zit. nach Lit. 24).
- 82) M. I. BATUEV, Zhurn. Fiz Khim 23 (1949), 1399,
zit. nach Lit. 24).
- 83) M. I. BATUEV, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., ser. Fiz
14 (1950), 429, zit. nach Lit. 24).
- 84) J. C. WOOD, The Vibrational Spectra of Hydrogen-Bonded
Complexes, in Y. YARWOOD (Hrsg.), Spectroscopy and
Structure of Molecular Complexes, Plenum Press, London
(1973), 303.
- 85) J. C. EVANS, Spectrochim. Acta 16 (1960), 994;
17 (1961), 129 und 18 (1962), 507.
- 86) J. C. EVANS und N. WRIGHT, Spectrochim. Acta
16 (1960), 352.
- 87) M. F. CLAYDON und N. SHEPPARD, Chem. Commun. 1969, 1431.
- 88) J. OVEREND, in M. DAVIS (Hrsg.), IR-Spectroscopy and
Molecular Structure, Amer. Elsevier, New York (1963), 352.
- 89) E. SALJE, J. Appl. Cryst. 6 (1973), 442.
- 90) L. J. BELLAMY und A. Y. OWEN, Spectrochim. Acta
25 A (1969), 329.
- 91) G. C. PIMENTEL und C. H. SEDERHOLM, J. Chem. Phys.
24 (1956), 639.
- 92) R. E. RUNDLE und M. PARASOL, J. Chem. Phys.
20 (1952), 1487.
- 93) R. C. LORD und R. E. MERRIFIELD, J. Chem. Phys.
21 (1953), 160.
- 94) A. NOVAK, Hydrogen Bonding in Solids, in Structure and
Bonding, Springer Verlag, Berlin, Vol. 18 (1974), 177.
- 95) N. NAKAMOTO, M. MARGOSHES und R. E. RUNDLE, J. Am. Chem.
Soc. 77 (1965), 6480.
- 96) O. GLEMSER und E. HARTERT, Z. Anorg. Allgem. Chem.
283 (1956), 111.

- 97) E. J. BARAN, Z. Anorg. Allgem. Chem. 368 (1969), 144.
- 98) T. SHIMANOUCHI, M. TSUBOI und T. MIYAZAWA, J. Chem. Phys. 35 (1961), 1597.
- 99) I. NAKAGAWA und T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta 22 (1966), 1707 und 23 A (1967), 2099.
- 100) A. JUNGERMANN, Dissertation, Universität Freiburg (1974).
- 101) R. LOUDON, Advan. Phys. 13 (1964), 423.
- 102) R. LOUDON, Advan. Phys. 14 (1965), 621.
- 103) R. F. WALLIS und A. A. MARADUDIN, Phys. Rev. 3 B (1971), 2063.
- 104) H. ALBRECHT, Dissertation in Vorbereitung, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 105) R. S. HICKMAN und L. LIANG, Appl. Spectrosc. 27 (1973), 425.
- 106) U. KRISTEN, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
- 107) G. D. DUMAS, Spectrochim. Acta, 30 A (1974), 1623.
- 108) P. W. ATKINS, M. S. CHILD und C. S. G. PHILLIPS, Tables for Group Theory, Oxford University Press (1970).
- 109) W. H. ZACHARIASEN und H. E. BUCKLEY, Phys. Rev. 37 (1931), 1295.
- 110) L. O. LARSSON und P. KIERKEGAARD, Acta Chem. Scand. 23 (1969), 2253.
- 111) L. A. WOODWARD, in H. A. SZYMANSKI (Hrsg.), Raman Spectroscopy, Vol. 1, Plenum Press, New York (1967).
- 112) G. BRAUER und M. EICHNER, Z. Anorg. Allgem. Chem. 287 (1956), 95.
- 113) D. MESSER, Privatmitteilung (1975).
- 114) P. KUBELKA und F. MUNK, Z. techn. Physik 12 (1931), 515.
- 115) G. KORTÜM, Reflexionsspektrometrie, Springer Verlag, Berlin (1969).
- 116) D. FASSLER und R. STODOLSKI, Z. phys. Chem. (Leipzig) 252 (1973), 133.

- 117) P. D. JOHNSON, J. Opt. Soc. Am. 42 (1952), 978.
- 118) N. T. MELAMED, J. Appl. Phys. 6 (1963), 560.
- 119) K. J. GESKE, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).
- 120) H. W. ALBU und D. GOLDFINGER, Z. Phys. Chem. 16 B (1932), 338.
- 121) L. DOGGLIOTTI und E. HAYON, J. Chem. Phys. 72 (1968), 1800.
- 122) D. BREITINGER, Habilitation, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).
- 123) H. G. DRICKAMER, Angew. Chem. 86 (1973), 61.
- 124) P. J. WANG und H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. 59 (1973), 713.
- 125) P. BRAUNSTEIN und R. J. H. CLARK, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1845.
- 126) T. E. SUAREZ, R. T. IWAMOTO und J. KLEINBERG, Inorg. Chim. Acta 7 (1973), 458.
- 127) P. BRAUNSTEIN und M. B. MÜNCHENBACH, polytec, Fourier Spectrometer Application Note, No 4 (1973).
- 128) G. E. COATES und C. PARKIN, J. Chem. Soc. 1963, 421.
- 129) T. J. DE PASCUAL, Revista de la R. Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, Madrid, 37 (1943), 208.
- 130) M. McPARTLIN und A. J. MARKWELL, J. Organomet. Chem. 57 (1973), C 25.
- 131) V. M. SHULMAN, Z. A. SAVELEVA und R. NOVOSELOV, Russ. J. Inorg. Chem. 18 (1973), 376.
- 132) G. MARCOTRIGIANO, R. BATTISTUZZI und G. PEYRONEL, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 (1972), 399.
- 133) M. O. FALTENS und D. A. SHIRLEY, J. Chem. Phys. 53 (1970), 4249.
- 134) V. A. PRONIN, M. V. USOLTSEVA, Z. N. SHASTINA, N. K. GURAROVA, E. P. VYALYKH, S. V. AMOSOVA und B. A. TROFIMOV, Russ. J. Inorg. Chem. 18 (1973), 1016.

- 135) J. REINHOLD, H. ZWANZIGER und E. HOYER, Z. Chem. 14 (1974), 314.
- 136) H. ZWANZIGER, J. REINHOLD und E. HOYER, Z. Chem. 14 (1974), 489.
- 137) H. LEUCHTENSTERN, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1974).
- 138) L. H. JONES, Spectrochim. Acta 19 (1963), 1675.
- 139) D. F. EVANS, D. JONES und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1964, 3164.
- 140) L. H. JONES, Spectrochim. Acta 13 (1959), 156.
- 141) R. A. PENNEMANN und R. R. RYAN, Acta Cryst. B 28 (1972), 1629.
- 142) D. A. DOWS, A. HAIM und W. K. WILMARTH, J. Inorg. Nucl. Chem. 21 (1961), 33.
- 143) L. H. JONES und S. M. SMITH, J. Chem. Phys. 41 (1964), 2507.
- 144) L. H. JONES, J. Chem. Phys. 27 (1957), 468.
- 145) R. P. J. COONEY und J. R. HALL, Aust. J. Chem. 19 (1966), 2179.
- 146) J. ZÜRBIG, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1973).
- 147) H. HIRSCH, A. DE CUGNAC, M.-C. GADET und J. POURADIER, Compt. rend., Ser. B, 263 (1966), 1328.
- 148) R. F. BAGGIO und S. BAGGIO, J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1973), 3191.
- 149) W. G. FATELEY, F. R. DOLLISH, N. T. McDEVITT und F. F. BENTLEY, The Correlation Method, Wiley-Interscience, New York (1972).
- 150) W. G. FATELEY, N. T. McDEVITT und F. F. BENTLEY, Appl. Spectr. 25 (1971), 155.
- 151) K. HUANG, Z. Phys. 171 (1963), 213.
- 152) B. BALKANSKI, M. A. NUSIMOVICI und J. REYDELLET, Sol. State Commun. 7 (1969), 815.
- 153) C.-H. WU und J. L. BIRMAN, Sol. State Commun. 14 (1974), 465.

- 154) G. R. WILKINSON, in P. HEPPLE (Hrsg.), Molecular Spectroscopy, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968), 43.
- 155) J. REYDELLET, M. BALKANSKI und D. TRIVICH, Phys. Status Solidi B 52 (1972), 175.
- 156) K. C. DASH und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 106 (1973), 1221.
- 157) A. SHIOTANI, H.-F. KLEIN und H. SCHMIDBAUR, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971), 1555.
- 158) K. W. C. BURTON und P. MACHMER, in G. NICKLESS (Hrsg.), Inorganic Sulfur Chemistry, Elsevier, Amsterdam (1968).
- 159) N. D. SOKOLOV, Ann. Chim. 10 (1965), 497.
- 160) I. NAKAGAWA, Coordin. Chem. Rev. 4 (1969), 423.
- 161) H. K. HENISCH, Crystal Growth in Gels, Pennsylvania State University Press, London (1970).
- 162) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart (1960).
- 163) G. JANDER und E. BLASIUS, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1965).
- 164) E. LUX, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, Verlag J. F. Bergmann, München (1963).
- 165) G. BERGERHOFF, Angew. Chem. 76 (1964), 697.
- 166) L. G. SILLEN und A. E. MARTELL, Stability Constants of Metall Ion Complexes, The Chemical Society, Special Publication No 17, London (1964).
- 167) J. VEPŘEK und S. LUŇÁK, Z. Naturforsch. 29b (1974), 689.
- 168) A. VÍTEK, Coll. Czech. Chem. Commun. 39 (1974), 366.
- 169) N. JONES et al, N. R. C. Bulletin 11, 12 und 13, National Research Council of Canada (1971), Ottawa.
- 170) A. W. SAUNDERS, C. W. SINK und A. B. HARVEY, Appl. Spectr. 26 (1972), 444.
- 171) E. D. SCHMID, G. BERTHOLD, H. BERTHOLD und B. BROSA, in J. P. MATHIEU (Hrsg.), Advances in Raman Spectroscopy, Vol. 1, Heyden and Son Ltd, London (1973), 87.

- 172) E. D. SCHMID, H. SCHLEIP und H. W. WILSON, Appl. Spectr. 29 (1975), 203.
- 173) G. E. WALRAFEN und L. A. BLATZ, J. Chem. Phys. 59 (1973), 2646.
- 174) G. E. WALRAFEN, J. Chem. Phys. 55 (1971), 768.
- 175) G. E. WALRAFEN, J. Chem. Phys. 46 (1967), 1870.
- 176) A. R. DAVIS, D. E. IRISH, R. B. RODEN und A. J. WEERHEIM, Appl. Spectr. 26 (1972), 384.
- 177) W. F. MURPHY und H. J. BERNSTEIN, J. Phys. Chem. 76 (1972), 1147.
- 178) W. J. BORER, S. S. MITRA, K. V. NAMJOSHI, Sol. State Commun. 2 (1971), 1377.
- 179) T. SUNDIUS, J. Raman Spectr. 1 (1973), 471.
- 180) A. E. BOLDESKUL, G. P. BUYAN, I. I. KONDILENKO, V. N. NOVICHENKO und V. E. POGORELOV, Opt. Spectrosc. 1971, 306.
- 181) I. D. MOROZOVA und I. F. KOVALYOV, Opt. Spectrosc. 1971, 35.

oooOooo

Für die Möglichkeit, die Reprokamera und Dunkelkammer benutzen zu können, danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Schaldach (Department für Biomedizinische Technik der Universität Erlangen-Nürnberg) sowie meinem Freund Wilfried Haag (Fürth).

LEBENS LAUF

ULRICH KRISTEN

14. Okt. 1945 geboren in Nürnberg als Sohn des Ingenieurs Franz Kristen und seiner Frau Frieda, geb. Burkhardt
- Sept. 1951 Pestalozzi-Volksschule, Nürnberg
- Sept. 1956 Martin-Behaim-Oberrealschule, Nürnberg
- Juli 1965 Abitur an der Martin-Behaim ORS, Nürnberg
- WS 65/66 Beginn des Chemie-Studiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- Febr. 1969 Diplomchemiker-Vorexamen
- Febr. 1972 Diplomchemiker-Hauptexamen (mündlich)
- Dez. 1972 Diplomarbeit: "Einfluß der Struktur auf das schwingungsspektroskopische Verhalten von Münzmetallsulfiten und -sulfiden"
- seit Sept. 1974 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
11. Juni 1971 Eheschließung mit der Übersetzerin Eva-Maria Heyn
18. Febr. 1973 Geburt der Tochter Andrea
3. Nov. 1975 Geburt der Tochter Petra

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN : Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197